

Herstellung, mikrostrukturelle Eigenschaften und Magnetismus von nanokristallinen Cobalt- und Zinkchromit-Spinellen in Abhängigkeit von Partikelgröße und Zusammensetzung

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Dipl.-Chem. Alexandra Schmidt

aus Fritzlar

Erstgutachter: Prof. Dr. Bernd Harbrecht

Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolf-Christian Pilgrim

Einreichungstermin: 28.03.2016

Prüfungstermin: 19.05.2016

Marburg/Lahn 2016

Hochschulkennziffer 1180

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2011 bis März 2015 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Bernd Harbrecht angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
2 Kenntnisstand.....	4
2.1 Chromitspinelle.....	4
2.1.1 Die Spinellstruktur.....	4
2.1.2 Infrarotspektroskopisches Verhalten.....	6
2.1.3 Magnetische Eigenschaften.....	6
2.2 Synthese von Chromitspinellen.....	11
2.2.1 Volumenphase.....	11
2.2.2 Nanoskaliger Chromitspinell.....	12
2.3 Partikelwachstum.....	13
3 Messmethoden.....	16
3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD).....	16
3.1.1 Messprinzip.....	16
3.1.1.1 Beugung am Gitter.....	16
3.1.1.2 Aufbau eines Röntgenpulverdiffraktometers.....	17
3.1.2 Röntgenpulverdiffraktogramm und Profilanpassung.....	18
3.1.1.3 Rietveld-Verfeinerung.....	19
3.1.1.4 Gütekriterien der Verfeinerung.....	21
3.1.1.5 Reflexverbreiterung.....	22
3.1.1.6 Durchführung der Messung.....	23
3.2 Supraleitende Quanteninterferenzeinheit (SQUID).....	24
3.2.1 Apparativer Aufbau und Messprinzip.....	24
3.2.2 Auswerteprinzipien.....	25
3.2.1.1 Messung bei variabler Temperatur.....	26
3.2.1.1.1 Curie-Weiss-Modell.....	29
3.2.1.1.2 Lotgering-Modell.....	31
3.2.1.2 Messung bei variablem Magnetfeld.....	33
3.2.1.2.1 Langevin-Gleichung.....	34
3.3 Elektronenmikroskopie.....	34
3.3.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	35
3.3.2 Rasterelektronenmikroskopie (scanning electron microscopy SEM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX).....	36
3.4 Gassorptionsanalyse.....	38

3.5 Infrarotspektroskopie.....	43
3.6 Gaspyknometrie.....	44
3.7 Thermische Analyse.....	45
3.8 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS).....	45
4 Experimenteller Teil.....	47
4.1 Verwendete Chemikalien.....	47
4.2 Präkursorsynthese.....	48
4.3 Pyrolyse.....	48
4.4 Thermische Nachbehandlung.....	48
4.5 Tribomechanische Nachbehandlung.....	50
5 Ergebnisse und Diskussion.....	51
5.1 Volumenphase $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$	51
5.1.1 Strukturelle Charakterisierung von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$	51
5.1.2 IR-Spektroskopie.....	53
5.1.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie.....	54
5.1.4 Pyknometrie.....	55
5.1.5 Elektronenmikroskopie.....	56
5.1.6 Magnetische Eigenschaften von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$	57
5.1.6.1 Magnetische Kenndaten von CoCr_2O_4	57
5.1.6.2 Magnetische Kenndaten von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0-2$).....	61
5.1.7 Zusammenfassung der Eigenschaften der Volumenphasen $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0-2$).....	71
5.2 Nanokristallines $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$	72
5.2.1 Sol-Gel-Route.....	72
5.2.1.1 Pyrolyse des Präkursors.....	73
5.2.1.2 Strukturelle Eigenschaften von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0-2$).....	76
5.2.1.3 Gitterparameteränderung in Abhängigkeit von der Partikelgröße.....	79
5.2.1.4 Strukturverformung in Abhängigkeit von der Partikelgröße.....	81
5.2.1.5 Chemische Zusammensetzung der nanokristallinen Cobaltchromitpartikel.....	83
5.2.1.6 Infrarotspektroskopische Untersuchung.....	86
5.2.1.7 Dichte.....	89
5.2.1.8 Sorptionseigenschaften.....	90
5.2.1.9 Elektronenmikroskopische Aufnahmen.....	92
5.2.1.10 Zusammenfassung mikrostruktureller Eigenschaften von nc- $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$	94
5.2.1.11 Magnetische Eigenschaften von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0-2$).....	95

5.2.1.11.1 Einfluss der Partikelgröße auf das magnetische Verhalten von CoCr_2O_4	96
5.2.1.11.2 Einfluss der Partikelgröße auf den Magnetismus von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0-2$)....	103
5.2.1.11.3 Superparamagnetisches Verhalten.....	107
5.2.1.11.4 Zusammenfassung der magnetischen Eigenschaften von nc- $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$	109
5.2.2 Nanokristallines CoCr_2O_4 hergestellt über eine top-down-Methode.....	110
5.2.2.1 Einfluss der Syntheseparameter auf die Partikelgröße von CoCr_2O_4	111
5.2.2.2 Größenabhängige Eigenschaften von nc- CoCr_2O_4	113
5.2.2.3 Magnetische Eigenschaften von nc- Co_2CrO_4	119
5.2.2.4 Zusammenfassung tribomechanisch hergestelltes nc- CoCr_2O_4	123
5.3 Zinkchromit.....	124
5.3.1 Strukturelle Eigenschaften.....	124
5.3.2 Phasenreinheit der Partikel.....	128
5.3.3 IR-Spektroskopie.....	130
5.3.4 Dichte.....	131
5.3.5 Sorptionseigenschaften.....	132
5.3.6 Elektronenmikroskopische Aufnahmen.....	134
5.3.7 Magnetische Eigenschaften.....	136
5.3.8 Zusammenfassung der größenabhängigen Eigenschaften von ZnCr_2O_4	139
5.4 Partikelwachstum.....	140
5.4.1 Isochrones Wachstum.....	140
5.4.2 Isothermes Wachstum.....	141
5.4.3 Zusammenfassung des Partikelwachstums.....	146
6 Zusammenfassung.....	148
6.1 Summary.....	152
7 Literaturverzeichnis.....	156
8 Anhang.....	164
Danksagung.....	169

Abkürzungsverzeichnis

$a, (b, c)$	Gitterparameter
\AA	Angström
β	Halbwertsbreite
B	Auslenkungsparameter
B_r	Remanenz
C	CURIE-Konstante
$\langle d \rangle$	mittlere Partikelgröße
$\langle d_{po} \rangle$	mittlere Porendurchmesser
d_0	Startpartikelgröße
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DSC	dynamische Differenzkalometrie
ϵ_L	Gitterverformung
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
fc	field-cooled
GOF	goodness of fit
H_A	Anisotropiefeldstärke
H_C	Koerzitivfeldstärke
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IR	Infrarot
J_{xx}	Austauschintegral
k	Geschwindigkeitskonstante
K	SCHERRER-Formfaktor
K_A	Anisotropiekonstante
λ	Wellenlänge
ls	low-spin
L	Kristallitgröße
M_s	Sättigungsmagnetisierung
M_{mol}	molare Magnetisierung
n	Wachstumsexponent
nc	nanokristallin
nm	Nanometer

μ_B	BOHRsches Magneton
μ_{eff}	effektives magnetisches Moment
Oe	Oerstedt
ϱ	Dichte
p/p^0	relative Dampfdruck
p_c	Perkolationsschwelle
R_B	BRAGG-R-Wert
rpm	revolutions per minute
R_{WP}	gewichteter Profil-R-Wert
S	Spezifische Oberfläche
S_{BET}	BET-Oberfläche
SEM	Sekundärelektronenmikroskopie
SQUID	Supraleitende Quanteninterferenzeinheit
θ	Beugungswinkel
Θ_{CW}	CURIE-WEISS-Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	thermogravimetrische Untersuchung
T_B	Blocking-Temperatur
T_{B0}	Nullfelddblocking-Temperatur
T_C	CURIE-Temperatur
T_L	Lock-in Transition
T_N	NÉEL-Temperatur
T_S	Spiralmagnetische Ordnung
ν	Wellenzahl
χ	Suszeptibilität
XRD	engl. X-ray diffraction, Röntgenpulverdiffraktometrie
zfc	zero-field-cooled

1 Einleitung

Das Gebiet der Chromitspinelle ist vielfältig untersucht und weist ein breites Anwendungspotential auf. Pigmente des Cobaltchromit können als feuerfeste Materialien^[1,2] oder zum Färben^[3,4] eingesetzt werden. Aufgrund des großen Oberfläche- zu Volumen-Verhältnisses werden vor allem nanopartikuläre Phasen der Chromitspinelle hinsichtlich ihrer katalytischen und sensorischen Eigenschaften untersucht. So konnten gute Katalyseaktivitäten im Bereich der NO_x-Reduzierung, der Eliminierung von Dieselruß^[4], der Zersetzung von chlorierten organischen Verschmutzungen^[1,5], der Zersetzung von flüchtigen organischen Substanzen wie z.B. n-Hexan^[5,6] oder der CO-Oxidation aufgefunden werden^[3,2]. Sensorische Aktivitäten zeigen sich als NO_x-Sensor^[4], Feuchtigkeitssensor^[7] sowie als elektromagnetischer Sensor^[4].

Besonderes Interesse zeigt sich an den magnetischen Eigenschaften der Chromitspinelle. Aufgrund einer geometrischen magnetischen Frustration auf dem Cr-Untergitter des Spinells ergeben sich ungewöhnliche Verhaltensweisen. Bei Zinkchromit zeigt sich mit einem Frustrationsparameter, welcher sich aus dem Betrag des erwarteten Eintretens der Ordnung nach der CURIE-WEISS-Temperatur Θ_{CW} geteilt durch das tatsächliche Eintreten der Ordnung mit der NÉEL-Temperatur T_N ergibt, von 32 die starke Frustration des Cr-Untergitters^[8]. Antiferromagnetisches Ordnen erfolgt nur unter Strukturverzerrung, dem Spin-Jahn-Teller-Effekt, vom kubischen zum orthorhombischen Spinell^[9]. Cobaltchromit, bei dem neben Cr³⁺ mit einem Gesamtspin von $S = 3/2$ noch Co²⁺ mit einem Gesamtspin von $S = 3/2$ vorhanden ist, zeigt aufgrund konkurrierender Wechselwirkungen ein komplexes magnetisches Phasendiagramm mit vier Ordnungstemperaturen^[10, 11, 12, 13]. Die Chromitspinelle sind damit ein interessantes Modellsystem für magnetische Tieftemperaturphänome^[14]. Weiterhin ist Cobaltchromit ein Multiferroikum und hat magnetoelektrische Eigenschaften, durch elektrische Polarisierung kann ein magnetisches Feld induziert werden und umgekehrt. Dies ist eine Eigenschaft, die gerade für den Bereich der Datenspeichermedien sehr gut geeignet ist^[1, 4, 15]. Im Mischphasenbereich von Co_{1+x}Cr_{2-x}O₄ ($x = 0-2$) wird auf den Oktaederplätzen des Spinells Cr³⁺ durch diamagnetisches Co^{3+(ls)} ersetzt. Es erfolgt so mit zunehmenden Cobaltgehalt magnetische Verdünnung, welche sich in einem verringerten effektiven magnetischen Moment niederschlägt^[16, 17]. Eine Betrachtung der Einflüsse auf die Ordnungstemperaturen erfolgte bisher nur im Bereich von $x = 0-0,2$ und zeigt eine geringfügige Verschiebung der magnetischen Ordnungen zu niedrigeren Temperaturen^[11, 18]. Eine ausführliche systematische Charakterisierung der Entwicklung der Ordnungstemperaturen, CURIE-WEISS-Temperatur und Stärke der

magnetischen Wechselwirkungen über den gesamten Mischphasenbereich von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0-2$) ist bisher noch nicht erfolgt.

Die magnetischen Eigenschaften von Nanopartikeln weisen häufig eine Größenabhängigkeit auf^[19]. Für nanopartikuläre Chromitspinelle wurden schon erste größenabhängige magnetische Eigenschaftsänderungen berichtet. So zeigen mechanisch mittels Kugelmühle hergestellte Zinkchromitnanopartikel eine gegenüber der Volumenphase verringerte NÉEL- und CURIE-WEISS-Temperatur^[20]. Jedoch besitzen mechanisch synthetisierte Nanopartikel in der Regel eine breite Partikelgrößenverteilung, ermittelte Daten sind damit nicht spezifisch für eine definierte Partikelgröße. Bei über eine Sol-Gel-Route hergestelltem Zinkchromit wird eine niedrigere NÉEL-Temperatur mit abnehmender Partikelgröße gefunden^[21]. Die kleinste untersuchte Partikelgröße lag hier bei 6,8 nm, Angaben zu Änderungen der CURIE-WEISS-Temperatur und des effektiven magnetischen Moment wurden hier nicht gemacht.

Bei nanokristallinem CoCr_2O_4 -Partikeln zeigen sich Einflüsse der Größe auf die Ordnungstemperaturen, die maximale Magnetisierung sowie superparamagnetisches Verhalten^[3, 4, 15, 22, 23]. Es finden sich jedoch widersprüchliche Aussagen. Es wird von einer Verringerung von T_c und einem Wegfall von T_s und T_L berichtet^[4, 15], jedoch auch, dass kein Einfluss auf die Ordnungstemperaturen durch Reduktion der Partikelgröße erfolgt^[22]. Bei der Magnetisierung wird sowohl eine Zunahme^[4] als auch eine Abnahme^[24] mit kleinerer Partikelgröße gefunden. Neben den widersprüchlichen Aussagen zu den magnetischen Eigenschaften des Cobaltchromits erfolgte bisher auch noch keine systematische Untersuchung der größenabhängigen Änderungen. Weiterhin wurden nur Nanopartikel des Cobaltchromitspinells $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ mit einem x von 0 und 2 untersucht, eine Betrachtung des Mischphasenbereichs erfolgte nicht.

Im Rahmen der Arbeit sollen die Eigenschaften von Zinkchromit ZnCr_2O_4 und Cobaltchromit $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0-2$) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Partikelgröße untersucht werden. Synthese der Partikel erfolgt nach einem *bottom-up*-Prozess, der Sol-Gel-Route nach PECHINI.^[A4] Nanopartikel von CoCr_2O_4 werden zusätzlich mechanisch über eine *top-down*-Synthese in der Kugelmühle dargestellt. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie werden die strukturellen Eigenschaften sowie Phasenreinheit der Chromitpartikel untersucht. Es erfolgt die Bestimmung des Gitterparameters, der Gitterverformung sowie mit Hilfe der SCHERRER-Gleichung die Bestimmung der mittleren Partikelgröße. Eine weitere Betrachtung der Partikel hinsichtlich der Reinheit und Zusammensetzung erfolgt mittels ICP-MS und EDX. Zur Charakterisierung der Oberflächenmorphologie sowie Mikrostruktur werden Sorptionsmessungen und elektronenmikroskopische Aufnahmen verwendet. Der Hauptfokus der Untersuchungen liegt auf den

magnetischen Eigenschaften, welche mittels SQUID-Magnetometrie ermittelt werden. Es werden die allgemeinen magnetischen Charakteristika wie Ordnungstemperaturen, effektives magnetisches Moment und CURIE-WEISS-Temperatur bestimmt. Weiterhin erfolgt die Bestimmung der Austauschintegrale der magnetischen Wechselwirkungen des Cobaltchromits. Zur Validierung der Auswertemethodik erfolgt die Charakterisierung der bekannten Volumenphasen ZnCr_2O_4 und CoCr_2O_4 . Nachfolgend werden die magnetischen Eigenschaftsänderungen systematisch nach Zusammensetzung sowie Partikelgröße verfolgt.

2 Kenntnisstand

2.1 Chromitspinelle

Im folgenden Kapitel soll ein allgemeiner Überblick über die Eigenschaften von Chromitspinellen gegeben werden. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf denen im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Cobalt- und Zinkchromitspinellen.

2.1.1 Die Spinellstruktur

Cobalt- und Zinkchromit kristallisieren in der Spinellstruktur. In Abb. 1 ist die Struktur am Beispiel von CoCr_2O_4 gezeigt.

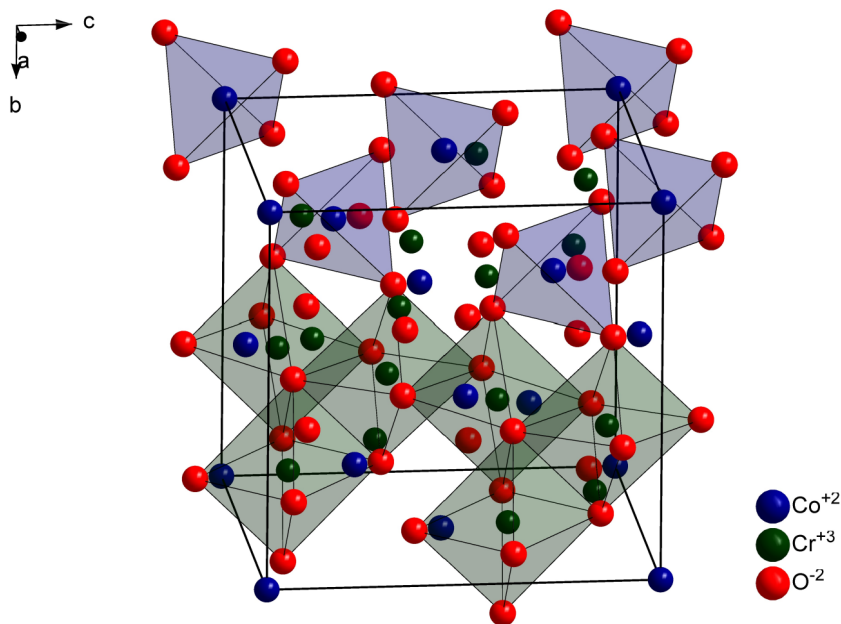


Abb. 1: Normale Spinellstruktur am Beispiel von CoCr_2O_4 .

Die Sauerstoffionen bilden eine leicht verzerrte kubisch dichteste Packung, in der die Hälfte der Oktaederlücken mit Cr^{3+} und ein Achtel der Tetraederlücken mit Co^{2+} besetzt sind. Mit zunehmenden x von Cobaltchromit $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ werden die Oktaederlücken mit $\text{Co}^{3+}(\text{ls})$ statt Cr^{3+} besetzt. Allgemein haben Spinelle die Zusammensetzung AB_2X_4 . Meistens handelt es sich bei X um Sauerstoff, es können jedoch auch Sulfide, Selenide, Halogenide oder Pseudohalogenide in der Spinellstruktur vorliegen. A

und B sind Metallionen welche auf Oktaeder- und Tetraederlücken sitzen. Anhand der Wertigkeit der Kationen erfolgt eine Untergliederung der Spinelle in (II,III)-, (IV,II)- und (VI,I)-Spinelle. Liegt ein normaler Spinell vor, besetzt A ein Achtel der Tetraederlücken und B die Hälfte der Oktaederlücken. Bei einem inversen Spinell sitzt die Hälfte der B-Ionen auf den Tetraederplätzen, die andere Hälfte der B-Ionen und die A-Ionen besetzen die Oktaederplätze. Es können sich zwischen dem normalen und inversen Spinell Zwischenstufen ausbilden, welche über den Inversionsgrad λ beschrieben werden. Der Inversionsgrad ergibt sich aus dem Besetzungsgrad der Oktaederlücken mit dem A-Ion und geht dabei von 0 für den normalen Spinell bis hin zu 0,5 für den komplett inversen Spinell. Die Verteilung der Kationen sowie der Grad der Inversion ist von Faktoren wie Ionenradius, MADELUNG-Konstante und Ligandenfeldstabilisierungsenergie abhängig.^[25]

Sowohl Zinkchromit ZnCr_2O_4 als auch Cobaltchromit $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0-2$) liegen bei Raumtemperatur als normaler kubischer (II,III)-Spinell (Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) vor. Die Volumenphase des Zinkchromits besitzt einen Gitterparameter von $8,3265(2) \text{ \AA}$ ($x_0 = 0,23832(7)$)^[26]. Bei 12,5 K kommt es zu einem magnetisch getriebenen Phasenübergang, dem Spin-Jahn-Teller-Effekt. LEE et al. ordneten diesen aufgrund von Synchrotronmessungen sowie Neutronenbeugungsdaten einer tetragonalen Verzerrung zu (Raumgruppe $\text{I}\bar{4}\text{m}2$). Röntgenpulverdiffraktogramme bei 4,3 K zeigten jedoch eine bessere Übereinstimmung mit einem orthorhombischen Spinell (Raumgruppe Fddd) mit $a = 8,3088(2) \text{ \AA}$, $b = 8,3272(3) \text{ \AA}$ und $c = 8,3190(4) \text{ \AA}$ ^[9]. Neuere Arbeiten von LOIDL et al. und KEMEI et al. gehen von einem Zwei-Phasenmodell aus, bei dem sowohl orthorhombische als auch tetragonale Verzerrung vorliegt^[27, 28]. Für nanokristallines Zinkchromit werden mit $8,3275 \text{ \AA}$ (15-40 nm) bzw. $8,3259 \text{ \AA}$ (11 nm) sowohl leicht höhere als auch kleinere Gitterparameter gegenüber der Volumenphase berichtet^[5, 7, 20, 29].

Für $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ wird ein Gitterparameter von $8,333(1) \text{ \AA}$ ($x_0 = 0,2374(6)$)^[30] ($x = 0$) angegeben. Mittels Neutronenbeugung und Synchrotronmessungen^[31, 32] wurden keine Anzeichen für einen Phasenübergang des Spinells bei tiefen Temperaturen gefunden, zusätzlich auftretende Reflexe in Neutronenbeugungsdaten (4,3 K) werden auf die spiralmagnetische Ordnung zurückgeführt^[31]. KAWAJI et al. vermuten jedoch aufgrund von Wärmekapazitäts- und thermischen Expansionsmessungen eine Reduktion der Gittersymmetrie beim Übergang zur kommensurablen spiralmagnetischen Ordnung bei $\sim 13 \text{ K}$ ^[33] und unterstützen diese Vermutung mit einer berichteten geringfügigen Bandenverschiebung im IR-Spektrum des Cobaltchromits bei 10 K ^[34]. Der Gitterparameter des Cobaltchromits ändert sich mit zunehmenden Cobaltgehalt nach der VEGARDschen Regel^[35] linear zu $8,0854(7) \text{ \AA}$ ($x_0 = 0,2370(3)$) ($x = 2$)^[36, 37, 38, 39, 40]. Für nanopartikuläre Cobaltchromitspinelle ($x = 0$) werden Gitterparameter angegeben, welche kleiner^[15], größer^[23] oder nahezu unverändert^[6] gegenüber der Volumenphase sind. MATULKOVÁ

et al. berichten einen allgemein kleineren Gitterparameter für nanokristallines Cobaltchromit sowie eine systematische partikelgrößenabhängige Verkleinerung des Gitterparameters von 8,271(4) Å (4,9 nm) zu 8,306(6) Å (11,8 nm)^[41]. Die Gitterparameteränderung wird auf Gitterdefekte, Fehlstellen sowie valenzmäßig nicht abgesättigte Bindungen (engl.: dangling bonds) zurückgeführt. Weiterhin berichten LU et al. von einer leichten Abnahme des Gitterparameters mit der Partikelgröße von 8,35 Å (31 nm) zu 8,314 Å (13 nm), welche vermutlich von fehlgeordneten Kationen verursacht wird^[42]. Im Gegensatz dazu zeigen TIAN et al. eine Zunahme des Gitterparameters mit abnehmender Partikelgröße von 8,392 Å (20 nm) zu 8,443 Å (2,8 nm)^[43].

2.1.2 Infrarotspektroskopisches Verhalten

Normale (II,III)-Spinelle zeigen im IR-Spektrum vier Banden im Bereich von ca. 700 bis 150 cm⁻¹. Dabei weisen die beiden Banden ν_1 und ν_2 im hochfrequenten Bereich eine hohe Sensitivität für das trivalente oktaedrische Kation auf. Die beiden niederfrequenten Banden ν_3 und ν_4 weisen eine Sensitivität gegenüber dem bivalenten tetraedrischen Kation auf. Dabei ist zu beachten, dass eine klare Zuordnung der Banden zu einem einzelnen Kation nicht möglich ist, es erfolgt lediglich eine höhere Beeinflussung einer Bande durch das jeweilige Kation^[44].

Die Banden von Zinkchromit werden mit 635, 637, 305 und 188 cm⁻¹ angegeben^[44]. Für nanopartikuläres Zinkchromit werden Banden im selben Bereich^[7, 45] bzw. leicht hypsochrom verschobene Banden berichtet^[46]. Banden des Cobaltchromits CoCr₂O₄ liegen bei 630, 530, 380 und 194 cm⁻¹. Mit zunehmenden Cobaltgehalt erfolgt eine Rotverschiebung der Banden bis hin zu 672, 590, 392 und 220 cm⁻¹ für Co₃O₄^[44]. Für nanopartikuläres CoCr₂O₄ wird keine Verschiebung bzw. eine Rotverschiebung beobachtet. Weiterhin treten zusätzliche Banden bzw. Schultern auf.^[3, 47]

2.1.3 Magnetische Eigenschaften

Chromitspinelle weisen interessante magnetische Eigenschaften auf. Verursacht werden diese durch die geometrische Anordnung der d³-konfigurierten Cr³⁺-Ionen (Abb. 2).

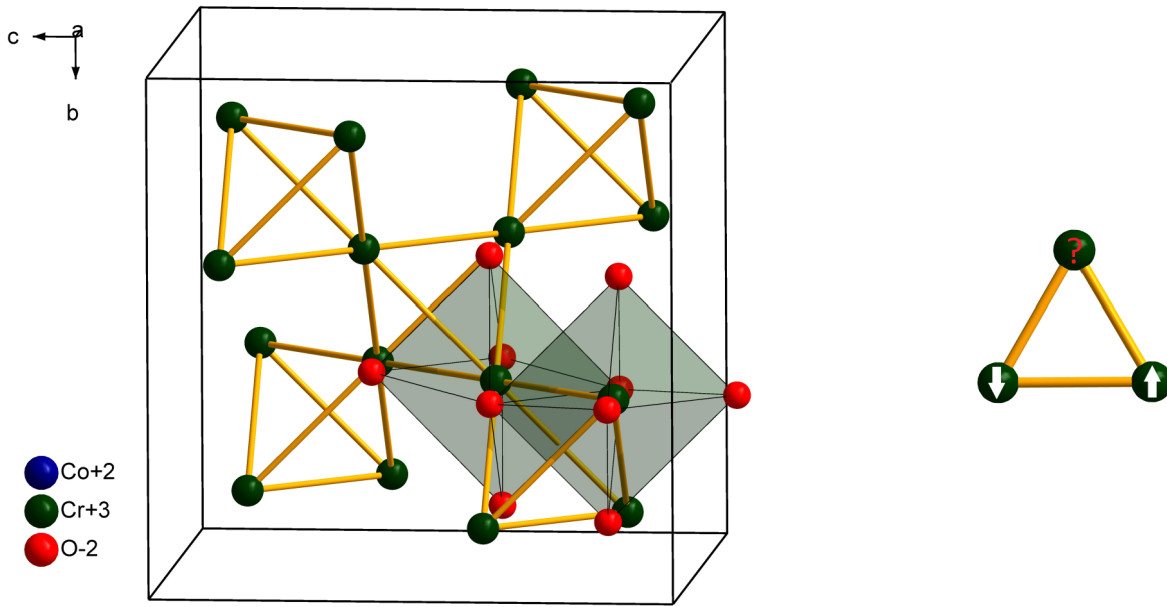


Abb. 2: Links: Anordnung der Chromionen nach einem Pyrochlornetzwerk in der Spinelstruktur sowie oktaedrische Sauerstoffumgebung. Rechts: Prinzip der magnetischen Frustration bei Dreieckanordnung.

Die Cr^{3+} -Ionen sind untereinander nach dem Motiv der Pyrochlorstruktur angeordnet. Es liegen eckenverknüpfte Tetraeder der Cr-Ionen vor. Wechselwirkung zwischen den Ionen erfolgt mittels Superaustausch über die Sauerstoffionen. Die $J_{\text{Cr-Cr}}$ -Wechselwirkung ist negativ und somit antiferromagnetisch. Aufgrund der pyrochlorartigen Anordnung müsste so auf einer Dreiecksfläche eine antiparallele Ordnung der Spins erfolgen, welche jedoch nicht umsetzbar ist. Der Spinel weist somit eine geometrisch bedingte magnetische Frustration auf, die zu einer magnetisch getriebenen Strukturverzerrung, dem Spin-Jahn-Teller-Effekt, führen kann. Einen Anhaltspunkt für die Stärke der Frustration gibt der Frustrationsparameter f , welcher sich aus der Ordnungstemperatur T_N und der CURIE-WEISS-Temperatur Θ_{CW} ergibt.

$$f = \left| \frac{\Theta_{\text{CW}}}{T_N} \right| \quad (1)$$

Die CURIE-WEISS-Temperatur ist ein Maß für die Wechselwirkungsstärke der magnetischen Zentren im paramagnetischen Bereich und der Betrag von Θ_{CW} entspricht dem Erwartungswert der NÉEL-Temperatur (Kap. 3.2.2.1.1). Liegt T_N deutlich unterhalb des erwarteten Werts kann dies durch magnetische Frustration bedingt sein. Je höher dabei die Divergenz zwischen Θ_{CW} und T_N desto frustrierter ist das System und desto größer ist der Frustrationsparameter.

Zinkchromit, mit einer CURIE-WEISS-Temperatur von -400 K und einer NÉEL-Temperatur von 12,5 K, weist einen Frustrationsparameter von 32 auf^[8, 48, 49]. Das Eintreten der antiferromagnetischen Ordnung

geht einher mit einem Strukturwechsel zum orthorhombischen bzw. tetragonalen Spinell. Cd- und Hg-Chromit zeigen mit zunehmender Größe des A-Kations und damit steigender Gitterverzerrung eine geringere magnetische Frustration^[50].

Befinden sich auf der A-Seite des Chromitspinells Ionen, welche ein magnetisches Moment aufweisen, kann es zu komplexeren magnetischen Verhaltensweisen kommen. Die A-Ionen des Spinells bilden ein diamantartiges Untergitter und sind tetraedrisch von Sauerstoff umgeben (Abb. 3).

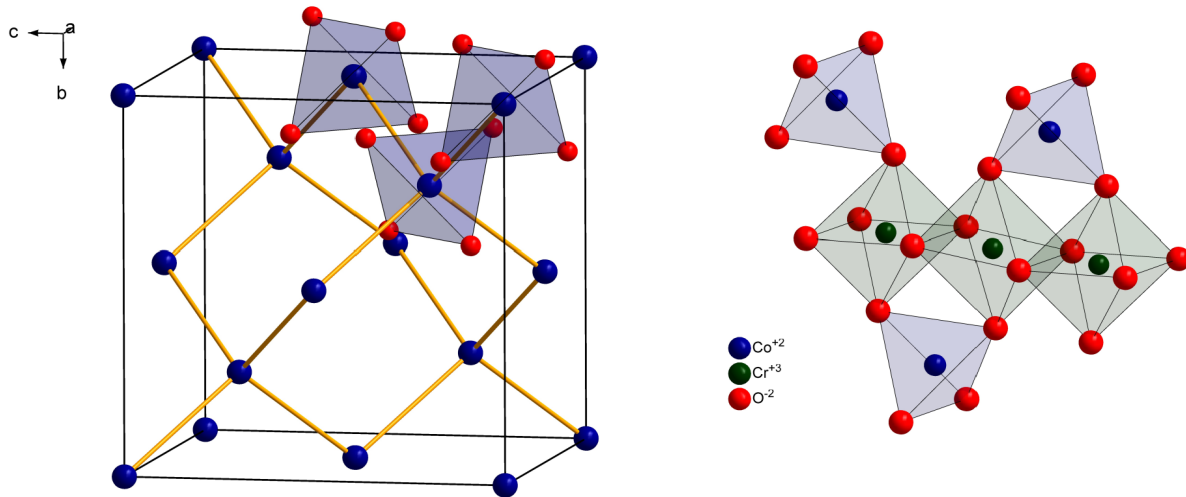


Abb. 3: Links: Diamantartige Anordnung der Co^{2+} -Ionen in der Spinellstruktur sowie die tetraedrische Sauerstoffumgebung. Rechts: Anordnung der Co^{2+} - und Cr^{3+} -Ionen in der Spinellstruktur.

Im Fall von Cobaltchromit wird die A-Seite mit d^7 -konfiguriertem Co^{2+} besetzt. Von dem Spinell Co_3O_4 ist bekannt, dass das bivalente Kation antiferromagnetisch koppelt. Die Wechselwirkung erfolgt mittels Superaustausch über einen langen Kopplungswege von $\text{Co}^{2+}\text{-O-Co}^{3+}\text{-O-Co}^{2+}$ ^[51]. Kombiniert mit dem Cr-Untergitter ergeben sich für Cobaltchromit drei mögliche Kopplungswege, welche alle über Superaustausch erfolgen. Neben der $J_{\text{Co-Co}}$ - und der $J_{\text{Cr-Cr}}$ -Kopplung kommt noch die $J_{\text{Co-Cr}}$ -Kopplung hinzu. Alle drei Kopplungswege bevorzugen eine antiparallele Spinorientierung, welche jedoch nicht für alle Kopplungen simultan erfolgen kann und zu Konkurrenz zwischen den Kopplungen führt. Im Allgemeinen weisen lange Kopplungswege eine geringere Stärke auf als kurze. Bei der $J_{\text{Co-Co}}$ -Kopplung kommt neben dem langen Kopplungswege noch hinzu, dass die Kopplung theoretisch über das Cr-Ion läuft, sich damit mit der $J_{\text{Cr-Co}}$ -Kopplung überschneidet und somit das antiparallele Ordnen verhindert wird. Die $J_{\text{Cr-Cr}}$ -Kopplung ist stärker als die $J_{\text{Co-Cr}}$ -Kopplung, jedoch durch die magnetische Frustration gehemmt. Dies führt zu einer direkten Konkurrenz der beiden Wechselwirkungen und resultiert in einem komplexen magnetischen Verhalten von CoCr_2O_4 . Es zeigen sich vier mit abnehmender Temperatur aufeinanderfolgende Ordnungsphänomene^[13]. Die $J_{\text{Co-Cr}}$ -Kopplung bedingt eine ferri-magnetische Ordnung bei 100 K. Mit abnehmender Temperatur zeigen sich Auswirkungen der $J_{\text{Cr-Cr}}$ -

Kopplung, die zur Bildung einer kurzreichweitigen spiralförmigen Ordnung auf der Seite der Cr^{3+} -Ionen führt. Bei $T_s = 26 \text{ K}$ geht diese zu einer langreichweitigen konischen spiralförmigen Anordnung über^[10, 11, 52, 53, 54].

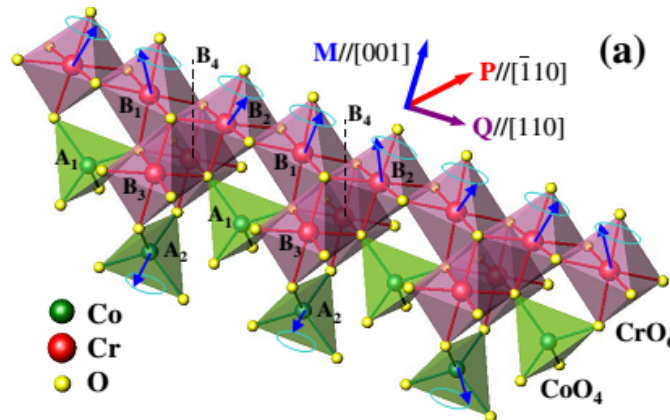


Abb. 4: Spiralmagnetische Anordnung von CoCr_2O_4 bei tiefer Temperatur^[56].

Bei $T_L = 15 \text{ K}$ erfolgt ein Übergang von einer inkommensurablen zu kommensurablen Ordnung^[13, 32]. Ein vierter Übergang, T^* , wird bei Vorliegen eines starken Feldes ($>50 \text{ kOe}$) bei $5\text{-}6 \text{ K}$ berichtet^[12, 56, 57]. Die Frustration des Cobaltchromitspinells zeigt sich hier auch in der hohen Differenz zwischen CURIE-WEISS-Temperatur mit -569 K und dem tatsächlichen Eintreten der magnetischen Ordnungsphänome. Als effektives magnetisches Moment werden $7,5 \mu_B$ berichtet^[58]. Die Ausbildung einer konischen spiralen Anordnung der Spins auf der Cr-Seite geht einher mit multiferroischem Verhalten des Spinells. Durch ein magnetisches Feld kann elektrische Polarisation induziert werden und umgekehrt. Bewegt man sich im Phasengebiet von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ mit $x = 0\text{-}2$, so wird mit zunehmenden x auf der B-Seite des Spinells Cr^{3+} durch Co^{3+} ersetzt (Abb. 5).

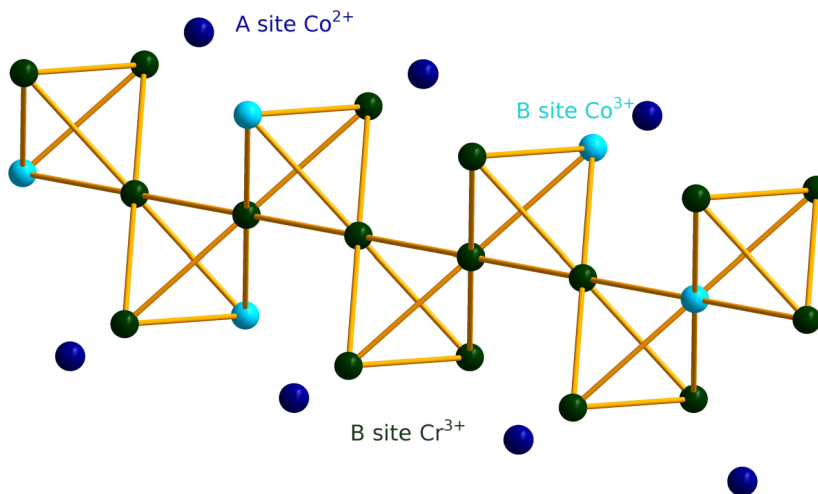


Abb. 5: Magnetische Verdünnung der Cr-Seite des Spinells durch diamagnetisches $\text{Co}^{3+}(\text{ls})$.

Co^{3+} liegt in low-spin-Konfiguration vor und ist damit diamagnetisch. Es erfolgt eine magnetische Verdünnung auf der B-Seite des Spinells, welche zu einer Änderung der magnetischen Verhaltensweisen führen sollte. Über das magnetische Verhalten des Cobaltchromits in Abhängigkeit vom Cobaltgehalt ist jedoch nur wenig bekannt. Bei kleinen Anteilen an Cobalt ($x = 0 - 0,2$) auf dem Oktaederplatz wird eine geringe Verschiebung der magnetischen Ordnungen zu niedrigeren Temperaturen beobachtet^[11, 18]. Weiterhin wird von einer Veränderung der Suszeptibilität^[16], sowie des magnetischen Moments^[17] in Abhängigkeit vom Cobaltgehalt berichtet. Allgemein werden die Einflüsse durch magnetische Verdünnung von Spinellsystemen mit der Perkolationstheorie berechnet. Die Perkolationstheorie wird angewandt um die Bildung von Clustern bei zufälliger Besetzung von Gittern zu beschreiben. Dabei kann die Perkolationsschwelle p_c ermittelt werden, unterhalb derer nur isolierte Cluster vorliegen. Unterschieden wird zwischen Knotenperkolation, bei der stochastische Besetzung von Gitterplätzen erfolgt, und Kantenperkolation, bei der stochastisch zwischen den Gitterplätzen Bindungen gebildet werden^[59]. Bei Berechnungen für Spinelle wurde Knotenperkolation angewendet^[60, 61]. Für die BB-Wechselwirkung wurde ausgehend von einer Wechselwirkung zum 1. Nachbarn ein p_c von 0,401 berechnet. Die Perkolationsschwelle verringert sich für Wechselwirkung zum 2. Nachbarn ($p_c = 0,133$) und 3. Nachbarn ($p_c = 0,089$) weiter^[60]. Für die AB-Wechselwirkung liegt die Perkolationsschwelle bei 1,36^[61, 62, 63].

Mit Verringerung der Partikelgröße erhöht sich die Oberfläche im Verhältnis zum Volumen, es machen sich somit bei Nanopartikeln mehr und mehr Grenzflächen- und Oberflächeneigenschaften des Materials bemerkbar^[64, 65] und es können sich so Einflüsse auf das magnetische Verhalten eines Materials ergeben. Erste Untersuchungen an nanopartikulären Chromitspinellen zeigen teils deutliche Änderungen des magnetischen Verhaltens. Für Zinkchromitpartikel wird eine Abnahme der NÉEL- und CURIE-WEISS-Temperatur mit abnehmender Partikelgröße berichtet^[20, 21, 45]. Weiterhin wird eine Zunahme der Magnetisierung aufgrund von Oberflächeneffekten bzw. Fehlbesetzungen, welche die langreichweitige antiferromagnetische Wechselwirkung stören, gefunden^[21]. Teils lagen jedoch keine phasenreinen Partikel vor^[45] oder die Verkleinerung fand mechanisch über eine Kugelmühle statt^[20], was gewöhnlich zu einer sehr breiten Partikelgrößenverteilung führt. Die ermittelten Daten sind dann nicht spezifisch für eine Partikelgröße. Bei über eine Sol-Gel-Route hergestelltem Zinkchromit lag die kleinste untersuchte Partikelgröße bei 6,8 nm^[21].

Bei nanokristallinen CoCr_2O_4 -Partikeln werden Einflüsse der Größe auf die Ordnungstemperaturen, die maximale Magnetisierung sowie superparamagnetisches Verhalten berichtet^[3, 4, 15, 22, 23]. Es finden sich jedoch widersprüchliche Aussagen. So wird von einer Verringerung von T_C auf 75 K für 4,5 nm bzw. 86 K für 20-30 nm große Partikel und einem Wegfall von T_S und T_L berichtet^[4, 15], aber es wird auch

berichtet, dass kein Einfluss auf die Ordnungstemperaturen durch Reduktion der Partikelgröße auf 8 nm erfolgt^[22]. Bei der Magnetisierung wird sowohl eine Zunahme^[4] als auch eine Abnahme^[24] mit kleinerer Partikelgröße gefunden.

Trotz der teilweise schon ausführlichen Untersuchungen an Chromitspinellen existieren noch einige Lücken bei der Beschreibung der magnetischen Verhaltensweisen. So sind die Volumenphasen des Mischphasenbereichs von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0-2$), abgesehen von den Randphasen CoCr_2O_4 und Co_3O_4 , bisher nur spärlich untersucht worden. Eine systematische Untersuchung des Mischphasenbereichs hinsichtlich der Ordnungstemperaturen, der CURIE-WEISS-Temperatur, des effektiven magnetischen Moments und auch der Austauschintegrale ist nicht vorhanden. Eine Beschreibung der magnetischen Eigenschaften der nanopartikulären Mischphasen von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0-2$) gibt es, außer für die Randphasen, nicht. Für CoCr_2O_4 -Nanopartikel widersprechen sich die Berichte teils und es liegen, wie auch für den nanokristallinen Zinkchromitspinell, keine systematischen größenabhängigen Untersuchungen über einen breiten Partikelgrößenbereich zu den magnetischen Kenndaten, wie Ordnungstemperaturen, der CURIE-WEISS-Temperatur und des effektiven magnetischen Moments, vor. Es ist daher lohnenswert die bisher noch nicht oder nur wenig betrachteten Bereiche der Chromitspinelle systematisch magnetisch zu charakterisieren und die magnetischen mit den strukturellen Eigenschaften zu korrelieren.

2.2 Synthese von Chromitspinellen

2.2.1 Volumenphase

Für die Volumenphasen des Chromitspinells gibt es mehrere etablierte Synthesemethoden. Weit verbreitet ist die Synthese nach der klassisch keramischen Methode aus den Oxiden, Oxalaten oder Carbonaten der Metalle. Hierbei werden die Pulver vermischt und bei Temperaturen $>800\text{ }^\circ\text{C}$ für mehrere Tage thermisch behandelt.^[8, 10, 49, 58] Um größere Kristalle des Spinells zu erhalten, können Transportreaktionen^[11, 54, 66] verwendet oder Kristalle aus der Schmelze^[11, 53] hergestellt werden.

2.2.2 Nanoskaliger Chromitspinell

Für die Synthese von Nanopartikeln bieten sich grundsätzlich zwei unterschiedliche Synthesestrategien an. Zum einen die *top-down*-Methode, bei der ausgehend von der Volumenphase des Materials Nanopartikel durch Zerkleinerung erzeugt werden. Zum anderen kann die Synthese nach der *bottom-up*-Methode erfolgen, bei der Nanopartikel unter möglichst milden Bedingungen direkt hergestellt werden, die mittels thermischer Nachbehandlung in größere überführt werden können.

Für die *bottom-up*-Methode gibt es eine Vielzahl an Syntheserouten, welche unterschiedliche Vor- bzw. Nachteile aufweisen. Für gewöhnlich wird zunächst ein Vorläufermaterial, der Präkursor, hergestellt, aus dem mittels thermischer Nachbehandlung der Chromitspinell erhalten wird. Nachfolgend werden einige Routen kurz vorgestellt. Bei der Ko-Fällung wird der Präkursor durch Ausfällen der gelösten Kationen der Metalle mit einer Base erhalten^[22, 24, 47, 67, 68, 69]. Vorteil der Methode ist der geringe Anteil an organischer Exzessmasse. Aufgrund unterschiedlicher Löslichkeitsprodukte der unterschiedlichen Kationen kann es jedoch schnell zu unvollständiger Fällung und einer inhomogenen Verteilung der Kationen im Präkursor kommen. Die basisch gefällten Metallkationen können zusätzlich sonochemisch^[23] oder hydrothermal^[2, 3, 4, 70] behandelt werden. Die gefällten Partikel weisen so teils schon Anzeichen der gewünschten Struktur auf. Eine weitere Methode ist die Synthese von Organometallpräkursoren, deren Herstellung jedoch häufig aufwendig ist^[7, 45, 71]. Für die *solution-combustion*-Methode wird zunächst ein Vorläufermaterial hergestellt, welches sich nach Initiierung selbst zersetzt^[5, 72, 73]. Bei der Zersetzung kann es zu lokal hohen Temperaturen kommen, was zu einer breiten Partikelgrößenverteilung führt. Weiterhin liegt eine schlechte Kontrollierbarkeit der Reaktionsbedingungen vor.

Die im Rahmen der Arbeit angewandte Sol-Gel-Methode ist ein weit verbreiteter Prozess zur Synthese keramischer Volumen- und nanopartikulärer Phasen. Ausgegangen wird von den gelösten Metallkationen, welche durch Aggregatbildung zunächst zu einem Sol und durch weitere Gelierung zu einem Gel umgesetzt werden. Die Metallkationen liegen homogen verteilt in einer Gelmatrix vor, welche mittels Pyrolyse zum Produkt überführt wird^[6, 71, 74]. Der Sol-Gel-Prozess findet technische Anwendung z.B. bei Oberflächenbeschichtungen von Gläsern oder Spiegeln. Das Sol kann dabei mittels Spray-Pyrolyse sowie Dip- oder Spin-Coating auf das Material aufgebracht werden^[29, 76, 77]. Vorteile der Methode sind die einfache Synthese und homogene Verteilung der Kationen im Gel. Nachteilig bei der Synthese von Nanopartikeln ist das Vorliegen von organischem Exzessmaterial bei Behandlung bei geringen Temperaturen. Die angewandte Syntheseroute nach PECHINI geht von den gelösten Metallnitraten aus, welche mit Citronensäure in eine Citratmatrix überführt werden. Für eine bessere

Vernetzbarkeit der Citronensäure kann die Zugabe von Ethylenglykol erfolgen^[78]. Pyrolyse des Gels erfolgt für gewöhnlich bei Temperaturen $>250\text{ }^{\circ}$, mit zunehmender Behandlungstemperatur werden größere Partikel erhalten^[21, 42].

Beispiele für die *top-down*-Synthese von Nanopartikeln sind Lithographie oder Mahlprozesse. Die tribomechanische Verkleinerung kann durch die Verwendung unterschiedlicher Mühlenvarianten realisiert werden (Abb. 6).

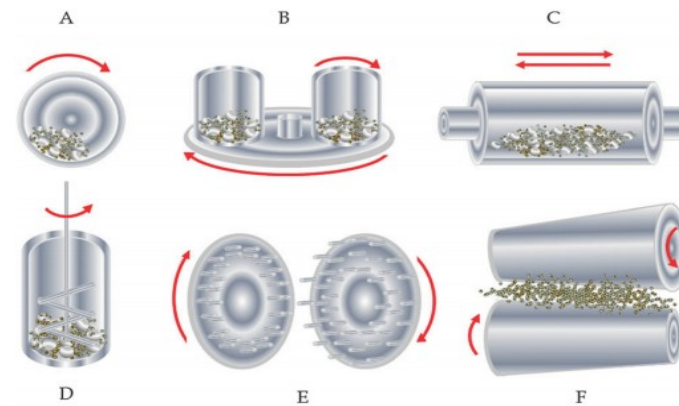


Abb. 6: Hochenergiemühlentypen a) Kugelmühle, b) Planetenmühle, c) Vibrationsmühle, d) Attritor, e) Stiftmühle, f) Rollenmühle.^[79]

Im Rahmen der Arbeit wurde die tribomechanische Zerkleinerung mittels einer Planetenmühle angewandt. Die mechanische Energie wird mittels Impulseinwirkung übertragen, es kommt so zu einem hohen lokalen Energieeintrag, der zu physikalischen sowie chemischen Änderungen des Materials führen kann. Nachteilig bei der tribomechanischen Herstellung von Nanopartikeln ist die für gewöhnlich breite Partikelgrößenverteilung, welche aus der lokalen Begrenzung der Krafteinwirkung resultiert.^[79, 80] Die Herstellung von nanokristallinen Chromitspinellen in der Kugelmühle kann sowohl chemisch aus den Metalloxiden^[81] als auch durch physikalische Verkleinerung des Spinells erfolgen^[20].

2.3 Partikelwachstum

Das Wachstum von Partikeln kann in Abhängigkeit von den gegebenen Bedingungen nach unterschiedlichen Mechanismen erfolgen. Grundlegende Triebkraft für das Partikelwachstum ist die Verringerung der Energie des System durch eine geringere freie Oberflächenenergie. Das Wachstum ist temperaturabhängig (Abb. 7).

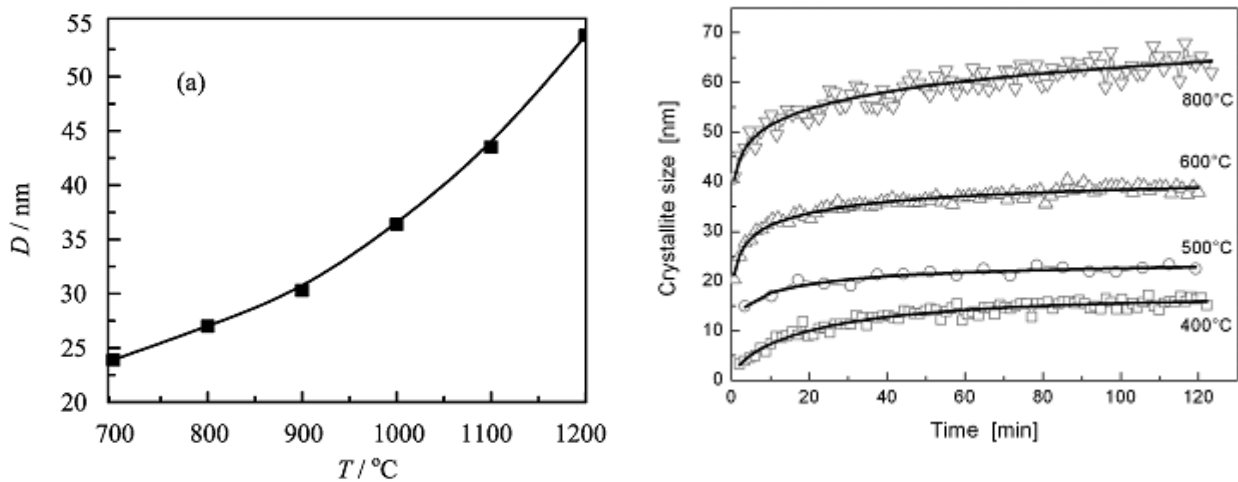


Abb. 7: Links: Entwicklung der Partikelgröße von BaTiO_3 bei isochroner Behandlung für 2 h^[80]. Rechts: Entwicklung der Partikelgröße von ZnO bei isothermer Behandlung bei vier unterschiedlichen Temperaturen.^[82]

Die Geschwindigkeitskonstante k kann mit der **ARRHENIUS-Gleichung**^[83] beschrieben werden, mittels derer sich die Aktivierungsenergie des Wachstum berechnen lässt.

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (2)$$

E_A : Aktivierungsenergie, R : universelle Gaskonstante, A : präexponentieller Frequenzfaktor

Isotherme Wachstumskurven können nach dem klassischen Potenzgesetz für Kornwachstum beschrieben werden^[84].

$$d(t)^n - d_0^n = kt \quad (3)$$

$d(t)$: Partikelgröße bei Zeitpunkt t , d_0 : Startpartikelgröße, n : Wachstumsexponent

Welches nach

$$d(t) = \sqrt[n]{k \left(t + \frac{d_0^n}{k} \right)} \quad (4)$$

an den üblichen asymptotischen Verlauf der Wachstumskurven angepasst wird, und den Skalierungsfaktor n des Partikelwachstums liefert.^[85]

Der Wachstumsexponent n ist dabei abhängig vom Wachstumsmechanismus. Physikalische Zuordnung kann bis zu einem Exponent von sechs erfolgen, praktisch werden jedoch auch deutlich höhere Exponenten berichtet^[86, 87, 88, 89].

Häufig diskutierte Mechanismen sind das klassische krümmungsbedingte Wachstum mit $n = 2$ ^[85]. Die **OSTWALD-Reifung** beschreibt das diffusionskontrollierte Wachstum auf Kosten kleiner Partikel. Die kinetische Beschreibung des Modells erfolgte von **LIFSHITZ**, **SLYOZOV** und **WAGNER** und liefert einen Exponenten von drei^[90]. Das Wachstum durch Verschmelzen von Partikeln mit gleicher kristallo-

graphischer Orientierung wird nach der orientierten Anlagerung beschrieben^[91]. Für gewöhnlich kommt es zu einer Überlagerung von mehreren Mechanismen bei dem Wachstum von nanokristallinen Partikeln^[85]. KRILL et al. haben das Wachstum in drei Stufen unterteilt. Die schnelle Anfangswachstumsphase, die lineare Wachstumsphase und die normale parabolische Wachstumsphase nach dem klassischen Kornwachstum^[92]. Es ergeben sich so zwei unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten für das anfängliche dynamische Wachstum und für das isotherme Wachstum. Neben dem Wachstumsexponenten bietet die Partikelgrößenverteilung eine weitere Möglichkeit auf den vorliegenden Wachstumsmechanismus zu schließen. Für die OSTWALD-Reifung zeigt sich z.B. eine Asymmetrie der Kurve zu kleineren Partikeln^[90].

Ein weiterer Einfluss auf das Wachstum hat die Mikrostruktur der Partikel. Während des Wachstums werden Poren eliminiert. Es erfolgt eine Verdichtung des Materials. Nach Eliminierung der Poren erfolgt schnelleres Wachstum, die Kristallitgröße hat hierbei nur einen kleinen Effekt auf das Wachstum. Man kann dabei zwei Stufen betrachten, das Wachstum bei einer relativen Dichte kleiner und größer 90%. Deutlichen Einfluss hat die Agglomeratgröße, je größer die Agglomerate desto höher muss die Sintertemperatur zur Poreneliminierung sein^[85].

3 Messmethoden

3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die Röntgenpulverdiffraktometrie dient der Strukturbestimmung auf Grundlage der Beugung von Röntgenstrahlung am Kristallgitter. Im Folgenden werden das Messprinzip sowie die Grundlagen zur Auswertung eines Diffraktogramms vorgestellt. Als Grundlage dienten Bücher von W. MASSA^[93] und R. ALLMANN^[94].

3.1.1 Messprinzip

3.1.1.1 Beugung am Gitter

Die Streuung der Röntgenstrahlung erfolgt an den Elektronen der Atome des Kristallgitters. Die Interferenzerscheinungen, welche mit der Strahlungsbeugung am Gitter einhergehen, können mit der BRAGG-Gleichung beschrieben werden.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5)$$

Zu einer konstruktiven Interferenz kommt es, wenn der Gangunterschied $2d\sin\theta$ ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist. Dabei entspricht d dem Netzebenenabstand und θ dem Einfallswinkel. Abb. 8 (links) zeigt schematisch die Herleitung der BRAGG-Gleichung.

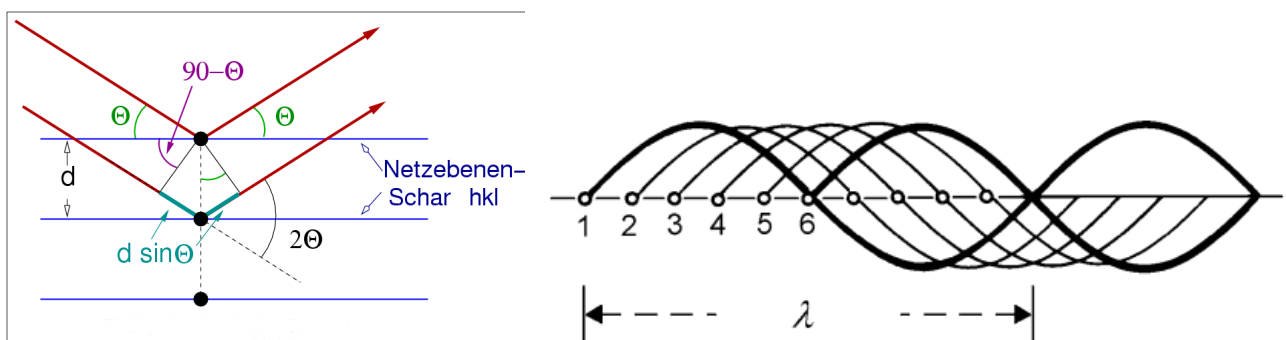


Abb. 8: Links: Schematische Darstellung der Beugung am Kristallgitter zur Ableitung der BRAGG-Gleichung^[95]. Rechts: Überlagerung von Streuwellen bei Nichterfüllung der BRAGG-Gleichung^[93].

Wird die BRAGG-Gleichung nicht erfüllt kommt es zur destruktiven Interferenz. Unter der Annahme eines unendlich ausgedehnten Gitters erfolgt auch vollständige Auslöschung wenn n nicht ganzzahlig ist und nicht $\lambda/2$ entspricht. Irgendwann überlagern sich die Amplituden der Wellen von weiter entfernten Gitterpunkten, so dass der Wert $\lambda/2$ erhalten wird. Bei einem makroskopischen Kristall kann von einem unendlich ausgedehnten Gitter ausgegangen werden. Die daraus abgeleitete komplette Auslöschung, wenn der Gangunterschied nicht $n\lambda$ entspricht, führt zu scharfen Reflexen.

3.1.1.2 Aufbau eines Röntgenpulverdiffraktometers

Der Aufbau eines Röntgenpulverdiffraktometers besteht aus einer Röntgenquelle, dem Goniometer, der Probenhalterung und einem Detektor. Es gibt dabei verschiedene Geometrien welche zur Messung angewandt werden können. Abb. 9 zeigt beispielhaft die Anordnung bei der BRAGG-BRENTANO-Geometrie, welche auch im Rahmen der Arbeit verwendet wurde.

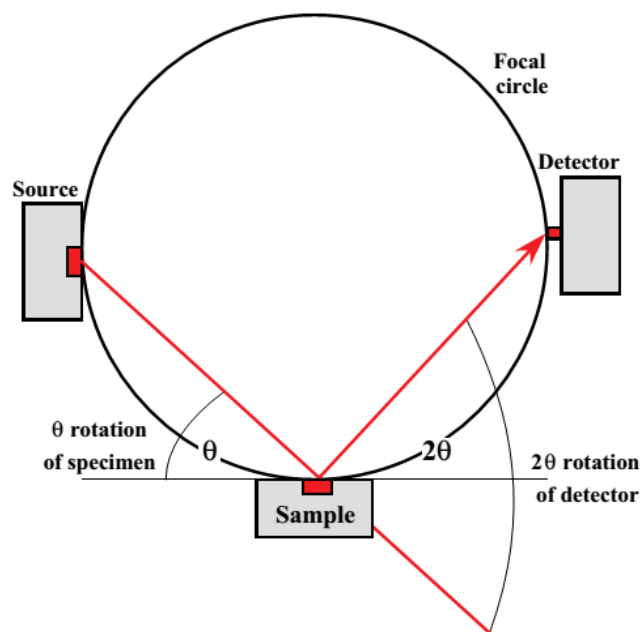


Abb. 9: Schematische Messanordnung eines Röntgenpulverdiffraktometers mit BRAGG-BRENTANO-Geometrie^[96].

Die Probe wird pulverförmig auf einen Träger aufgebracht. Um die statistische Aufnahmewahrscheinlichkeit aller Kristallorientierungen zu erhöhen kann dieser auf der Achse senkrecht zur Messung rotieren. Als Strahlungsquelle werden für gewöhnlich Röntgenröhren verwendet. In diesen wird ein Elektronenstrahl auf eine Metallplatte eines hochreinen Metalls, welches als Anode dient, gelenkt. Hierbei wird Röntgenstrahlung durch das Abbremsen der Elektronen als Bremsstrahlung frei. Da die

Elektronen unterschiedlich stark abgebremst werden können, entsteht ein kontinuierliches Spektrum dessen Grenzwellenlänge von der verwendeten Beschleunigungsspannung abhängt. Neben der Bremsstrahlung entsteht noch eine für das verwendete Metall charakteristische Strahlung. Der Elektronenstrahl schlägt kernnahe Elektronen unter Ionisierung aus den Atomen heraus. Die entstandenen Leerstellen werden durch energetisch höher liegende Elektronen besetzt, bei deren Relaxation es zur Emission von Röntgenstrahlung kommt. Die Energie der Strahlung ist dabei abhängig davon, welcher Übergang stattfindet. Dabei wird Röntgenstrahlung einer definierten Wellenlänge emittiert. Insgesamt entsteht ein für das verwendete Metall spezifisches Bremsspektrum, wie beispielhaft in Abb. 10 gezeigt.

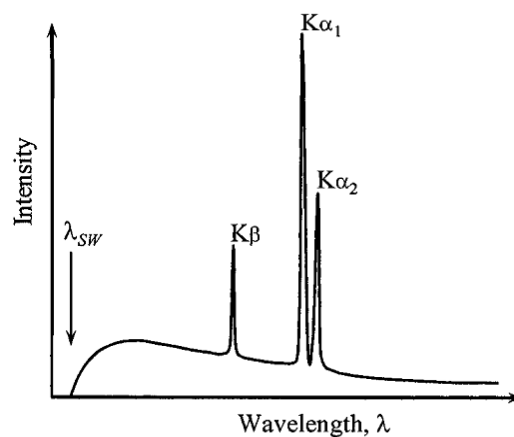


Abb. 10: Typisches Emissionsspektrum einer Röntgenröhre^[97].

Für die Messung wird monochromatische Strahlung benötigt, weswegen die erzeugte Strahlung noch gefiltert wird, bevor sie auf die Probe gelangt. Es kann eine Metallfolie (z.B. Ni für Cu) oder ein Einkristallmonochromator als Filter verwendet werden, um möglichst nur die intensive K_α -Strahlung zu erhalten. Die Detektion der gebeugten Röntgenstrahlung kann beispielsweise mit einem Szintillationszähler oder CCD-Flächendetektor erfolgen. Während der Messung wird schrittweise der Winkel θ geändert und aus den einzelnen Messpunkten das Röntgenpulverdiffraktogramm erhalten^[93].

3.1.2 Röntgenpulverdiffraktogramm und Profilanpassung

Zur Auswertung eines Röntgenpulverdiffraktogramms wurde eine RIETVELD-Verfeinerung angewandt, ein Profilanpassungsverfahren auf der Grundlage eines vorgegebenen Strukturmodells. Im Folgenden wird das Modell näher erläutert.

3.1.1.3 RIETVELD-Verfeinerung

Das Grundprinzip der RIETVELD-Verfeinerung basiert auf der Beschreibung der gemessenen Intensitätspunkte $y_{i(o)}$ mit einem berechneten Intensitätspunkt $y_{i(c)}$, über simultane Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate.

$$S_y = \sum w_i [y_{i(o)} - y_{i(c)}]^2 \quad (6)$$

Der Gewichtungsfaktor w_i ergibt sich aus der reziproken gemessenen Intensität und ist abhängig von der Zählrate sowie der Messzeit an einem Messpunkt i .

$$w_i = \frac{1}{y_{i(o)}} = Z \cdot t \quad (7)$$

Die Berechnung der Intensität an Messpunkt i erfolgt über die Gleichung:

$$y_{i(c)} = s \cdot \sum m_K \cdot L_K \cdot P_K \cdot A \cdot S_\tau \cdot E_X \cdot |F_K|^2 \cdot \Phi(2\theta_n - 2\theta_K) + y_{i(b)} \quad (8)$$

s	Skalierungsfaktor	K	h, k, l eines BRAGG-Reflexes
L_K	LORENTZ- und Polarisationsfaktor	m_K	Multiplizitätsfaktor
P_K	Texturfaktor	S_τ	Faktor für Oberflächenrauheit
A	Absorptionsfaktor	Φ	Reflexprofilfunktion
E_X	Extinktionsfaktor	F_K	Strukturfaktor
$2\theta_K$	berechnete Position des BRAGG-Peaks	$2\theta_n$	beobachtete Position des BRAGG-Peaks
$y_{i(b)}$	Untergrundintensität am i -ten Messpunkt		

Die Gleichung beschreibt dabei im ersten Teil die absolute Reflexhöhe, die Profilfunktion Φ beschreibt absolute Reflexlage sowie Reflexprofil und $y_{i(b)}$ beschreibt die Untergrundintensität.

Die Untergrundintensität kann aufgrund verschiedener Beiträge zustande kommen. Ein Beitrag erfolgt von der Messapparatur durch Streustrahlung der Röntgenröhre, die nicht von dem Filter absorbiert wurde, Streuung an Partikeln in der Luft oder am Probenträger bei falscher Blendenwahl. Ein weiterer Beitrag kann durch die Probe verursacht werden, z.B. durch inelastische Streuung oder schlechte Kristallinität. Aufgrund der vielfältigen Ursachen der Untergrundintensität gibt es auch verschiedene Ansätze zur Korrektur. Im Rahmen der Arbeit wurde die Korrektur anhand der Polynomfunktion

$$y_{i(b)} = \sum_{m=-1}^N b_m (2\theta)^m \quad (9)$$

durchgeführt. Dabei ist b der Polynomkoeffizient und m der Ordnungsgrad.

Die Reflexlage hängt hauptsächlich von der verwendeten Wellenlänge sowie dem betrachteten System ab. Für ein kubisches System, welches im Rahmen der Arbeit betrachtet wurde, gilt $a = b = c$ und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Damit ergibt sich der Netzebenenabstand nach folgender Gleichung.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (10)$$

Die Berechnung der Reflexintensität erfolgt bei der RIETVELD-Verfeinerung nach.

$$I_{hkl} = s \cdot m_{hkl} \cdot L_\theta \cdot P_\theta \cdot A \cdot T_{hkl} \cdot E_X \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (11)$$

s	Skalierungsfaktor	m_{hkl}	Multiplizitätsfaktor
L_θ	LORENTZ-Faktor	P_θ	Polarisationsfaktor
A	Absorptionsfaktor	T_{hkl}	Vorzugsorientierungsfaktor
E_X	Extinktionsfaktor	F_{hkl}	Strukturfaktor

Der Skalierungsfaktor stellt für eine Elementarzelle einen Bezug zwischen der beobachteten und der berechneten Intensität her und ist bei gleichbleibenden Bedingungen während der Messung konstant. Der Multiplizitätsfaktor berücksichtigt Überlagerung von Reflexen. Der LORENTZ- und der Polarisationsfaktor sind instrumentelle Parameter, die Geometrie und Streuung von Röntgenstrahlen berücksichtigen. Bei der BRAGG-BRENTANO-Geometrie geht man von einer vollständigen Beugung des Strahls aus, so dass der Probenträger nicht getroffen wird. Der Absorptionsfaktor ist in diesem Fall eine Konstante. Haben die Kristalle eine Form, welche eine statistische Verteilung der Ausrichtung verhindert, kann über den Vorzugsorientierungsfaktor die dabei verursachte Intensitätsmodulation berücksichtigt werden. Der Extinktionsfaktor beschreibt die Rückreflexion eines bereits gebeugten Strahls. Dies ist bei pulverförmigen Proben jedoch vernachlässigbar. Der Strukturfaktor enthält die Information zur chemischen Natur und der Anordnung der Atome und wird über

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n g_j \cdot t_j \cdot f_j \cdot e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (12)$$

beschrieben. Der Besetzungsfaktor g gibt den Besetzungsgrad einer Atomlage wieder und ist bei vollständiger Besetzung eins. Der atomare Streufaktor f ist proportional zur Elektronenanzahl des Atoms. Der Temperaturfaktor t berücksichtigt Atomverschiebung aufgrund thermischer Bewegung. Die Beschreibung kann isotrop oder anisotrop erfolgen. Bei isotroper Näherung ist er gegeben über:

$$t_j = e^{B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (13)$$

Der Auslenkungsparameter B wird definiert über die mittlere Abweichung x des j -ten Atoms von seiner Gleichgewichtsposition.

$$B_j = 8\pi^2 x_j^2 \quad (14)$$

Bei anisotroper Näherung werden, zur besseren Beschreibung realer Systeme, für ein Atom sechs Auslenkungsparameter im Temperaturfaktor vorgegeben.

$$t_j = e^{-1/4 (B_{11} h^2 x^2 + B_{22} k^2 y^2 + B_{33} l^2 z^2 + 2B_{12} h k x y + 2B_{13} h l x z + B_{23} k l y z)} \quad (15)$$

Übliche Werte des Auslenkungsparameter bei Raumtemperatur liegen zwischen 0,5-3 Å.

3.1.1.4 Gütekriterien der Verfeinerung

Die Qualität einer RIETVELD-Verfeinerung wird anhand der R-Werte angegeben. Für gewöhnlich wird dabei der gewichtete Profil-R-Wert R_{wp} und der BRAGG-R-Wert R_B angegeben. Bei R_{wp} geht die Summe der Fehlerquadrate zwischen dem Messwert an jedem Punkt $y_{i(o)}$ des Diffraktogramms und dem dort berechneten Wert $y_{i(c)}$ ein und wird mit folgender Gleichung beschrieben.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{i(o)} - y_{i(c)})^2}{\sum w_i (y_{i(o)})^2}} \quad (16)$$

Der kleinste Wert, der für R_{wp} möglich ist, kann über den erwarteten R-Wert R_{exp} abgeschätzt werden. Hierfür wird die Zahl der verfeinerten Parameter n und die Anzahl der Messpunkte N nach folgender Gleichung berücksichtigt.

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - n}{\sum (w_i y_{i(o)})^2}} \quad (17)$$

Mit R_{wp} und R_{exp} kann der GOF-Wert (goodness of fit) nach

$$GOF = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 = \sqrt{\frac{\sum (w_i (y_{i(o)} - y_{i(c)}))^2}{N - n}} \quad (18)$$

ermittelt werden. Ein Wert zwischen 1 und 1,3 spricht für eine gute Anpassung. Ein Wert größer als 1,3

spricht für eine zu hohe Zählrate oder ein fehlerhaftes Modell. Ein Wert unterhalb von eins kann ebenfalls auf ein fehlerhaftes Modell hindeuten oder eine zu niedrige Zählrate.

Der BRAGG-R-Wert wird aus den Intensitäten der einzelnen n Reflexe nach der Gleichung

$$R_B = \frac{\sum |I_{n(o)} - I_{n(c)}|}{\sum I_{n(o)}} \quad (19)$$

berechnet. Kritisch ist hier die Aufteilung bei überlappenden Reflexen.

Eine weitere Beurteilung der Verfeinerung kann über die Betrachtung des Differenzplots aus den experimentell bestimmten und den berechneten Werten erfolgen. Die aufgeführten Gütekriterien geben im Allgemeinen nur die Übereinstimmung nach mathematischen Kriterien wieder. Für eine Beurteilung ob eine gute Anpassung erhalten wurde, sollte weiterhin noch beachtet werden, dass physikalisch sinnvolle Parameter erhalten werden.

3.1.1.5 Reflexverbreiterung

Neben der apparativen Verbreiterung kann es probenbedingt zu einer weiteren Verbreiterung der Reflexe kommen. 1918 stellte SCHERRER einen Bezug zwischen aufgefunderter Reflexverbreiterung und vorliegender Partikelgröße her, der es ermöglicht aus der Halbwertsbreite β_s die Kristallitgröße L zu berechnen.

$$L = \frac{K \lambda}{\beta_s \cdot \cos \theta} \quad (20)$$

K ist hierbei ein Formfaktor der abhängig von der Morphologie der Kristallite die unterschiedlichen Abstände verschiedener Netzebenenscharen berücksichtigt. K kann dabei Werte von 0,89 bis 1,39^[75] annehmen. Für sphärische Partikel wird für gewöhnlich ein Wert von 0,9 verwendet.

Kennt man die apparativ bedingte Reflexverbreiterung β_a kann man mittels der gesamten Halbwertsbreite β_t bei einer Reflexbeschreibung nach GAUSS über den Bezug

$$\beta_t^2 = \beta_a^2 + \beta_s^2 \quad (21)$$

bzw. bei Beschreibung nach LORENTZ über

$$\beta_t = \beta_a + \beta_s \quad (22)$$

die Kristallitgröße ermitteln. Nach der Annahme von SCHERRER erfolgt die zusätzliche Verbreiterung der Reflexe allein aufgrund der Größenreduktion und der damit einhergehenden Begrenzung des Gitters. So kommt es nicht zur kompletten Auslöschung der Strahlung, wenn die BRAGG-Gleichung nicht erfüllt ist. Neben der Kristallitgröße können auch Gitterverformungen zu einer Verbreiterung der Reflexe führen. Eine Berücksichtigung von sowohl Größe als auch Gitterverformung stellt die WILLIAMSON-HALL-Analyse^[98] dar. Die Halbwertsbreite der Reflexe ergibt sich dabei additiv aus der Verbreiterung durch Größe und Gitterverformung.

$$\beta = \beta_s + \beta_\epsilon = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} + 4\epsilon_L \tan \theta \quad (23)$$

Dies kann man zu

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{L} + \epsilon_L 4 \sin \theta \quad (24)$$

umstellen. Trägt man $\beta \cos \theta$ gegen $4 \sin \theta$ auf, so erhält man aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate die Partikelgröße und aus der Steigung die Gitterverformung ϵ_L .

Auf Grundlage der WILLIAMSON-HALL-Analyse kann die SCHERRER-Gleichung erweitert werden um

$$\epsilon_L = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (25)$$

Und so die Gitterverformung bestimmt werden. Eine komplexere Fourier-Methode zur Separierung der Effekte von Partikelgröße und Gitterverformung entwickelten WARREN und AVERBACH^[99, 100].

3.1.1.6 Durchführung der Messung

Gemessen wurde an einem *MPD Pro-Pulverdiffraktometer* von PANALYTICAL mit BRAGG-BRENTANO-Geometrie unter Verwendung von Cu- und Co-K $_{\alpha}$ -Strahlung. Die Detektion der gebeugten Strahlung erfolgte mittels eines *PIXcel*-Detektors von PANALYTICAL. Die Proben wurden mit Ethanol aufgeschlämmt und auf einen reflexfreien Einkristall-Träger aus Silicium aufgetragen. Standardmäßig gemessen wurde ein Multiscan mit drei Wiederholungen im Winkelbereich zwischen $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, mit einer Schrittweite von $2\theta = 0,026^\circ$ und einer Schrittzeit von 54,046 s. Messungen für eine feinere strukturelle Anpassung wurden mit einem Multiscan mit vier Wiederholungen im Winkelbereich von $10^\circ \leq 2\theta \leq 150^\circ$ mit einer Schrittweite $2\theta = 0,026^\circ$ und einer Schrittzeit von 84,33 s gemessen. *In-situ*

Messungen des Wachstum wurden mit der Hochtemperaturkammer ANTON PAAR HTK-1200 durchgeführt. Die Kammer wurde binnen 10 min aufgeheizt. Anschließend wurde binnen $25^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ mit einer Schrittweite $2\theta = 0,026^\circ$ und einer Schrittzeit von 48,98 s gemessen. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit dem Programm *Philips X`Pert Plus*. Für die Partikelgrößenbestimmung der Partikel wurde der SCHERRER-Rechner des Programms mit einem Formfaktor K von 0,9 und den Halbwertsbreiten der Reflexe (022, 113, 004, 224, 115, 044) verwendet. Nachträglich wurde eine Korrektur der Partikelgröße hinsichtlich der gerätespezifischen Reflexverbreiterung durchgeführt. In Tab. 1 ist die verwendete Reihenfolge der Parameterfreigabe bei einer RIETVELD-Verfeinerung aufgeführt.

Tab. 1: Verwendete Parameterreihenfolge bei einer RIETVELD-Verfeinerung.

Parameter/Verfeinerungszyklus	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Skalierungsfaktor	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Untergrundparameter 1-5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Nullpunktsverschiebung		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Gitterparameter			x	x	x	x	x	x	x	x	x
Halbwertsbreite W				x	x	x	x	x	x	x	x
Halbwertsbreite U					x	x	x	x	x	x	x
Halbwertsbreite V						x	x	x	x	x	x
Peakformparameter 1							x	x	x	x	x
Atomkoordinaten O (x,y,z)								x	x	x	x
Auslenkungsparameter B Co									x	x	x
Auslenkungsparameter B Cr/Co2										x	x
Auslenkungsparameter B O											x

3.2 Supraleitende Quanteninterferenzeinheit (SQUID)

Ein SQUID-Magnetometer weist eine sehr hohe Empfindlichkeit für magnetische Felder auf, so dass sich sogar Magnetfelder nachweisen lassen, die um acht Zehnerpotenzen kleiner sind als das Erdmagnetfeld. Im Folgenden werden die angewandten Mess- und Auswerteprozessoren vorgestellt. Als Grundlage dient *Magnetochemie* von H. LUEKEN^[101], weitere verwendete Quellen sind im Text gekennzeichnet.

3.2.1 Apparativer Aufbau und Messprinzip

Aufgebaut ist ein SQUID-Magnetometer aus einer ca. 1 cm² großen supraleitenden Schleife, welche eine oder mehrere Unterbrechungen aufweist. Da die Unterbrechung nur sehr gering sind können noch Elektronenpaare hindurch tunneln. Die tunnelnden Elektronenpaare werden als COOPER-Paare, die

Tunnelkontakte als JOSEPHSON-Kontakt bezeichnet. Bei der Messung wird die homogen magnetisierte Probe durch eine supraleitende Messspule geführt. In Reihe dazu ist eine weitere supraleitende Spule geschaltet, welche sich in der Nähe des Sensors befindet.

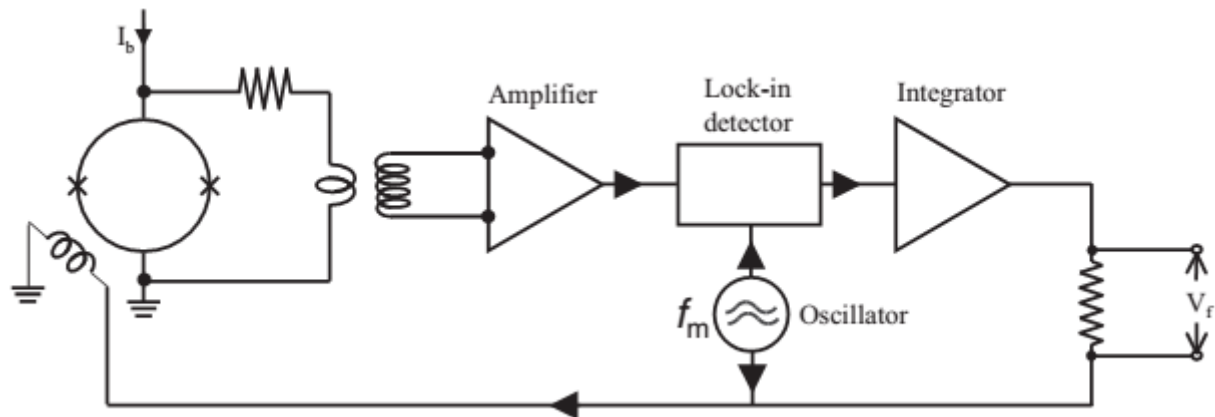


Abb. 11: Schematischer Aufbau eines dc-SQUID-Magnetometers^[102].

Durch die Bewegung der Probe in der ersten Spule wird eine Änderung des magnetischen Flusses bewirkt. Die Änderung des magnetischen Flusses resultiert in einer Spannungsdifferenz, welche über die zweite in Reihe geschaltete Spule induktiv an den Sensor übermittelt wird. Durch Übermittlung der Spannungsdifferenz an den SQUID-Sensor wird in dem supraleitenden Ring ein periodisch schwankender Abschirmstrom erzeugt, welcher durch einen angeschlossenen Schwingkreis als Spannung detektiert werden kann.

Die Probensubstanz wurde für feldabhängige Messungen zwischen zwei Scotch-Tape-Streifen fixiert und für temperaturabhängige Messungen in eine Gelatine kapsel überführt. Diese wiederum wurden in einem Strohhalm fixiert, welcher als Probenhalter fungierte. Die Messungen wurden von Clemens Pietzonka an einem SQUID-Magnetometer des Typs *MPMS* von QUANTUM DESIGN durchgeführt. Gemessen wurden im Temperaturbereich von 5 bis 350 K bei Feldstärken zwischen 50 Oe und 55 kOe. Die temperaturabhängige Messung erfolgt mit (fc-) und ohne (zfc-) Feldeinkühlung der Probe.

3.2.2 Auswerteprinzipien

Jede Messung wurde einer Korrektur auf Grundlage von Kalibrationsmessungen der leeren Probenhalterung vollzogen. Weiterhin wurde der diamagnetische Beitrag der Probensubstanz mittels MATRA 0.9 korrigiert.

3.2.1.1 Messung bei variabler Temperatur

Aus den Magnetisierungsmessungen bei variabler Temperatur lässt sich bestimmen, ob dia- oder paramagnetisches Material vorliegt, sowie ob kooperative Effekte vorhanden sind. Abb. 12 zeigt schematisch die Verläufe der Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur.

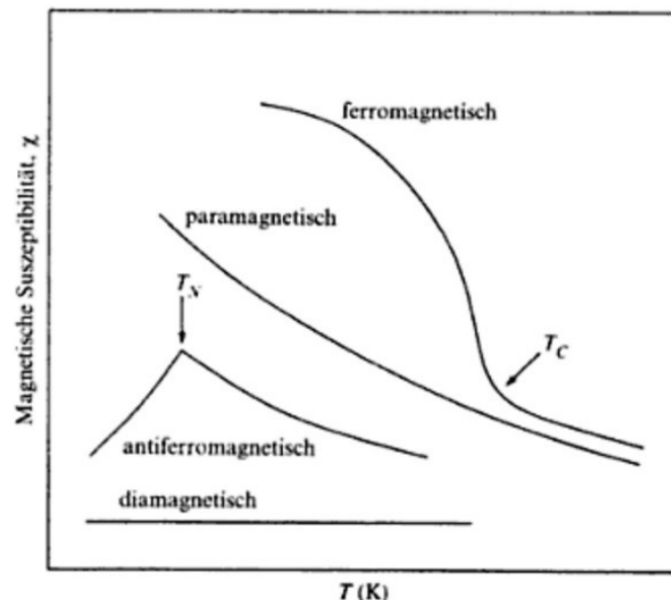


Abb. 12: Temperaturabhängiger Verlauf der Suszeptibilität bei para- und diamagnetischen Stoffen sowie bei kooperativen Effekten^[103].

Diamagnetische Stoffe, die aufgrund abgeschlossener Schalen oder Unterschalen kein resultierendes magnetisches Moment aufweisen, richten sich entgegen einem äußeren Magnetfeld aus. Sie weisen eine Suszeptibilität <0 auf, für gewöhnlich mit Werten von -10^{-4} bis -10^{-6} . In Abhängigkeit von der Temperatur ändert sich die Suszeptibilität nicht. Ein diamagnetischer Beitrag liegt bei allen Stoffen vor und muss bei Bestimmung des paramagnetischen Beitrags mit einbezogen werden. Bei einem Paramagneten liegen ungepaarte Elektronen vor. Beim LANGEVIN-Paramagnetismus ist die Suszeptibilität unabhängig von der Feldstärke, eine erhöhte Temperatur wirkt jedoch einer Ausrichtung der Momente im äußeren Feld entgegen. Zu unterscheiden vom LANGEVIN-Paramagnetismus ist der PAULI-Paramagnetismus von Leitungselektronen und der temperaturunabhängige VAN VLECK-Paramagnetismus (TIP). Liegen Wechselwirkungen zwischen den atomaren magnetischen Momenten eines Stoffes vor, kommt es zu kooperativen Effekten und zu einem deutlich veränderten Suszeptibilitätsverlauf. Hauptsächlich unterschieden wird zwischen Ferromagnetismus, mit paralleler Spinausrichtung, sowie Antiferromagnetismus und Ferrimagnetismus, mit antiparalleler Ausrichtung. Bei einem Antiferromagneten sind im Gegensatz zum Ferrimagnetismus die magnetischen Momente

gleich groß und heben sich gegenseitig auf. Weiterhin gibt es noch die Bildung von verkanteten Spinstrukturen sowie von Spiralordnungen. Die kooperative Wechselwirkung kann direkt zwischen den Teilchen oder als Superaustausch über die Elektronen eines diamagnetischen Atoms zwischen den beiden paramagnetischen Zentren erfolgen. Die Ordnung der Spins erfolgt unterhalb der CURIE- bzw. für Antiferromagneten unterhalb der NÉEL-Temperatur. Ohne äußeres Magnetfeld erfolgt Ordnung innerhalb von kleinen Bereichen, den WEISSschen Bezirken, deren Magnetisierung sich aufgrund statistischer Anordnung gegenseitig aufhebt und ein resultierendes Gesamtmoment von Null ergibt (Abb. 13).

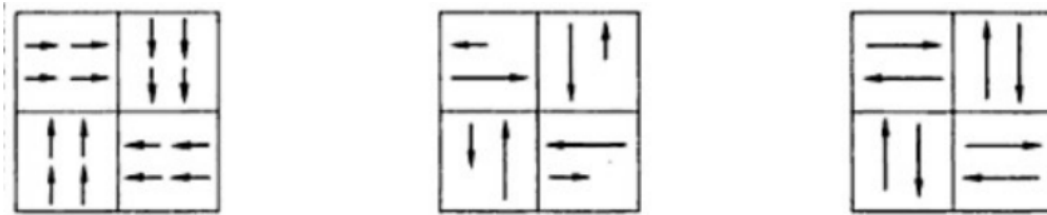


Abb. 13: Schematische Darstellung der WEISSschen Bezirke eines Ferro-, Ferri- und eines Antiferromagneten^[104].

Mit angelegtem Magnetfeld zeigt sich bei der CURIE-Temperatur eine sprunghafte Zunahme, bei der NÉEL-Temperatur eine Abnahme der Suszeptibilität. Aus der sprunghaften Änderung der Suszeptibilität kann die Ordnungstemperatur über die Extrema der 1. Ableitung ermittelt werden.

Liegen in einem magnetischen System mehrere konkurrierende Wechselwirkungen vor, kann es zu einer geometrisch bedingten magnetischen Frustration kommen. Daraus kann ein komplexes magnetisches Verhalten resultieren (Kap. 2.1.3). Magnetische Frustration kann jedoch auch zu einem Spinglas führen. Spingläser weisen eine magnetische Nahordnung auf, ohne dass sich eine Fernordnung ausbildet. Im Hochtemperaturbereich lassen sie sich nach dem CURIE-WEISS-Modell beschreiben. Mit Temperaturerniedrigung kommt es zur Bildung magnetischer Cluster, welche superparamagnetische Effekte hervorrufen können. Die magnetischen Cluster lassen sich unterhalb der Übergangstemperatur T_f durch ein äußeres Magnetfeld nicht mehr oder nur sehr schwer drehen. Abb. 14 zeigt den typischen temperaturabhängigen Verlauf der Suszeptibilität eines Spinglases.

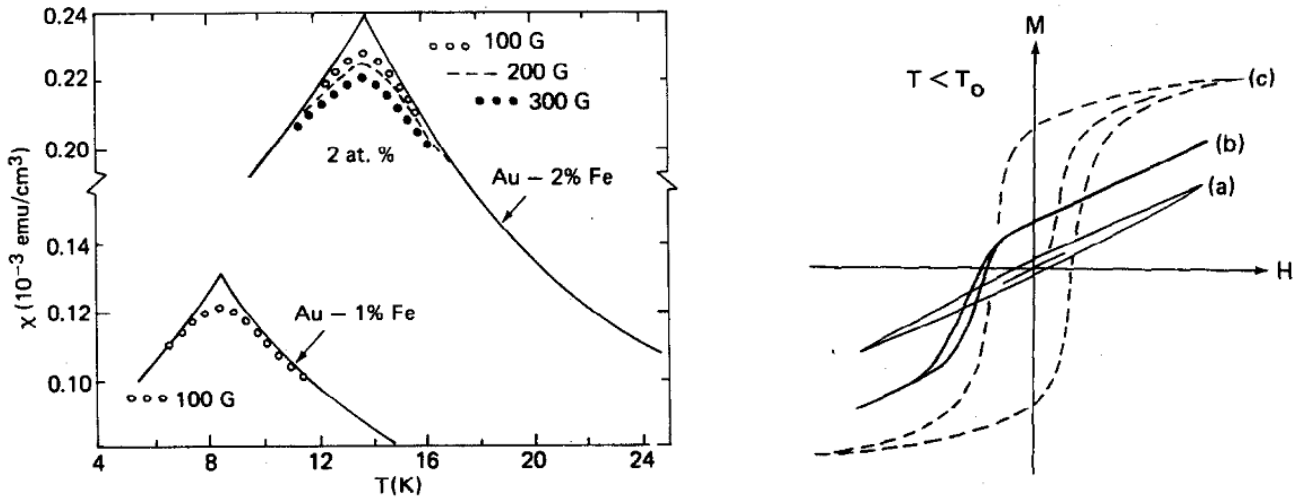


Abb. 14: Links: Temperaturabhängige Suszeptibilität für ein typisches Spinglas. Rechts: Hysteresekurve für a) Spinglas bei Nullfeldeinkühlung, b) Spinglas bei Feldeinkühlung und c) einen normalen Ferromagneten^[105].

Der Suszeptibilitätsverlauf weist ein Maxima auf, welches der Übergangstemperatur zur Spinglas-Phase entspricht. Entfernt man das äußere Feld so erfolgt der magnetische Abfall nicht wie bei einem Paramagneten oder Ferromagneten exponentiell in einem kurzen Zeitraum, sondern über einen langen Zeitraum, welcher abhängig von der thermischen und magnetischen Vorgeschichte sowie der Natur der Probe ist. Weiterhin können ungewöhnliche Hystereseerscheinungen detektiert werden. So kann es bei Einkühlung eines Spinglases bei angelegtem Feld zu einer verschobenen Hysteresekurve kommen^[105].

Ähnliche magnetische Effekte wie ein Spinglas weisen auch Superparamagneten auf^[106]. Wird im Feld eingekühlt und dabei bei einer Temperatur die Kühlung für eine gewisse Zeit unterbrochen sowie das Feld ausgeschaltet, zeigen sich bei anschließender Messung der Magnetisierung beim Aufheizen der Probe Memory-Effekte. Bei Spin-Gläsern sind diese Memory-Effekte deutlich ausgeprägter als bei superparamagnetischen Materialien^[106]. Superparamagnetismus kann bei nanokristallinen Materialien auftreten. Die Partikel sind hierbei so klein, dass die Ausbildung einer BLOCH-Wand energetisch nicht mehr günstig ist und sich nur ein WEISSscher-Bezirk bildet. So entstehen Partikel die ein einzelnes magnetisches Moment aufweisen. Zwischen den Partikeln treten keine kooperativen Effekte auf. Daraus resultiert paramagnetisches Verhalten mit einer sehr hohen Suszeptibilität. Für gewöhnlich erfolgt die Ausrichtung der Magnetisierung in einer Vorzugsrichtung, der sogenannten leichten Achse. Die Arbeit die notwendig ist um die Magnetisierung zu drehen wird als magnetische Anisotropieenergie E bezeichnet und ist proportional zum Partikelvolumen V .

$$E = K_A V \sin^2 \theta \quad (26)$$

K_A ist die Anisotropiekonstante und θ ist der Winkel zwischen Magnetisierung und leichter Achse. Sind die Partikel sehr klein wird die Anisotropieenergie vergleichbar zur thermischen Energie. Dadurch

kommt es zu einer Fluktuation der Magnetisierung, der superparamagnetischen Relaxation. Die superparamagnetische Relaxationszeit ist über folgende Gleichung gegeben:

$$\tau = \tau_0 e^{\left[\frac{K_A V}{k_B T} \right]} \quad (27)$$

τ_0 ist eine materialspezifische Zeit im Bereich von 10^{-13} - 10^{-9} s^[107]. Der Punkt an dem die superparamagnetische Relaxationszeit der Zeitskala der genutzten Messtechnik von den magnetischen Eigenschaften entspricht wird als Blocking-Temperatur bezeichnet. Die Lage der Blocking-Temperatur ist dabei neben der Partikelgröße von dem Magnetfeld abhängig. Unterhalb der Blocking-Temperatur zeigen sich Hystereseeffekte. Temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen eines Superparamagneten weisen, wie Spingläser, eine Bifurkation der fc- und zfc-Kurve auf. Die Blocking-Temperatur wird aus dem Maximum der zfc-Kurve bestimmt. Mit Hilfe einer NÉEL-WOHLFARTH-Auftragung kann die Anisotropiefeldstärke H_A ermittelt werden.

$$\sqrt{T_B} = \sqrt{T_{B0}} - \sqrt{T_{B0}} \frac{H}{H_A} \quad (28)$$

Bei Auftragung der Wurzel der Blocking-Temperatur gegen das Feld, erhält man die Nullfeldblocking-Temperatur T_{B0} aus dem Ordinaten- und die Anisotropiefeldstärke ($T_B = 0$) aus dem Abzissenschnittpunkt. Ist die Sättigungsmagnetisierung M_S des Systems bekannt, kann die Anisotropiekonstante K_A des System bestimmt werden^[108].

$$K_A = H_A \cdot \mu_0 \cdot M_S \quad (29)$$

3.2.1.1.1 CURIE-WEISS-Modell

Im Hochtemperaturbereich der reziproken Suszeptibilität erfolgte die Bestimmung des effektiven magnetischen Moments und der CURIE-WEISS-Temperatur auf Grundlage des CURIE-WEISS-Gesetzes. PIERRE CURIE stellte 1895 anhand von Kraftmessungen im inhomogenen Magnetfeld einiger paramagnetischer Substanzen fest, dass sich die Suszeptibilität näherungsweise umgekehrt proportional zur absoluten Temperatur verhält.

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T} \quad (30)$$

Auftragung der reziproken Suszeptibilität gegen die Temperatur führt zu einer Geraden mit der

Steigung C^{-1} , die durch den Koordinatenursprung läuft. C ist die für die Substanz charakteristische CURIE-Konstante und kann mit

$$C = \mu_0 \frac{N_A \mu_{eff}^2}{3k_B} \quad (31)$$

k_B : Boltzmann-Konstante; N_A : Avogadro-Konstante; μ_0 : Permeabilität des Vakuums; μ_{eff} : effektives magnetisches Moment beschrieben werden. Das effektive magnetische Moment lässt sich aus der Elektronenkonfiguration ableiten. Nach dem RUSSELL-SAUNDERS-Kopplungsschema ergibt sich für C :

$$C = \mu_0 \frac{N_A g_J^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k_B} \quad (32)$$

Dabei entspricht $\mu_{eff}^2 = g_J^2 J(J+1) \mu_B^2$; g_J ist der LANDÉ-Faktor, der gegeben ist durch:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (33)$$

Bei reinem Spinparamagnetismus ist $L = 0$ und $J = S$. Das effektive magnetische Moment vereinfacht sich zu.

$$\mu_{eff}^2 = g^2 S(S+1) \mu_B^2 \quad (34)$$

Bei den im Rahmen der Arbeit verwendeten Systemen, besitzen sowohl Co^{2+} als auch Cr^{3+} einen Gesamtspin von $S = 3/2$. Theoretisch ergibt sich somit für die Ionen mit einem g von zwei ein effektives magnetisches Moment von $3,87 \mu_B$. Für Co^{2+} wird aufgrund von Spin-Bahn-Wechselwirkungen erfahrungsgemäß ein erhöhtes effektives magnetisches Moment im Bereich von $4,3-5,2 \mu_B$ gefunden.

Allein durch das CURIE-Gesetz lassen sich nur wenige Stoffe ausreichend gut beschreiben. Eine Erweiterung ist das CURIE-WEISS-Gesetz, bei dem noch ein Korrekturfaktor, die CURIE-WEISS-Temperatur Θ_{CW} , ergänzt wird.

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T - \Theta_{CW}} \quad (35)$$

Durch benachbarte magnetische Zentren, die miteinander wechselwirken, kommt es zu einer Verschiebung der Geraden. Θ_{CW} korrigiert die Temperatur und gibt den Schnittpunkt der Geraden mit der T-Achse wieder (Abb. 15).

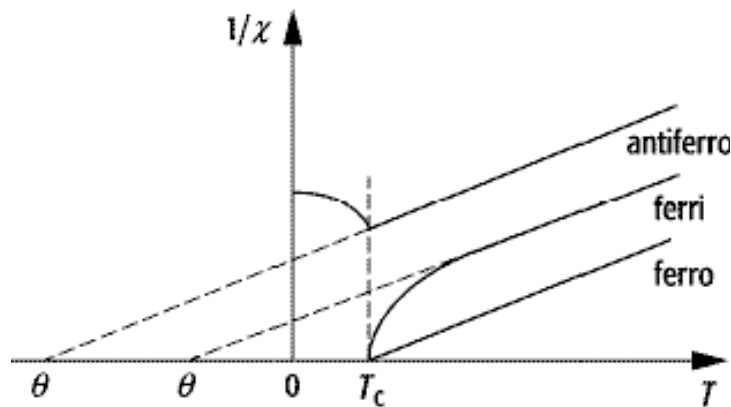


Abb. 15: Schematische Darstellung des Verlaufs der reziproken Suszeptibilität als Funktion der Temperatur nach dem CURIE-WEISS-Gesetz für einen Antiferro, Ferri- und Ferromagneten^[109].

Je nach Kopplungsart erfolgt eine Verschiebung von Θ_{CW} in den positiven Temperaturbereich bei paralleler Spinanordnung, wie bei einem Ferromagneten, oder in den negativen Temperaturbereich bei antiparalleler Spinanordnung, wie bei einem Antiferro- oder Ferrimagneten. Das Ausmaß der Verschiebung ist dabei abhängig von der Stärke der vorliegenden Kopplung. Somit gibt die CURIE-WEISS-Temperatur Aufschluss darüber, wie stark eine vorliegende kooperative Wechselwirkung ist. Der Betrag von Θ_{CW} entspricht dem Erwartungswert der CURIE- bzw. der NÉEL-Temperatur, also der Temperatur des Eintretens der magnetischen Ordnung. Im Rahmen der Arbeit wurde die CURIE-WEISS-Anpassung zur Ermittlung des effektiven magnetischen Moments und der CURIE-WEISS-Temperatur durchgeführt. Angepasst wurde oberhalb der Ordnungstemperatur mit einem Bestimmtheitsmaß $R^2 > 0,999$.

3.2.1.1.2 LOTGERING-Modell

Nach dem CURIE-WEISS-Gesetz geht man von einem linearen Magnetisierungsverlauf oberhalb der Ordnungstemperatur aus. Für ferrimagnetische Materialien ist diese Annahme nur bedingt richtig. Aufgrund der Konkurrenz der verschiedenen Wechselwirkungen resultiert ein hyperbolischer Verlauf. Man geht davon aus, dass unterschiedliche Molekularfelder auf die jeweiligen magnetischen Untergitter wirken. Vorgeschlagen wurde dies von NÉEL^[110], LOTGERING^[111] hat das Modell für den Spinell erweitert. Beim Spinell wird die Struktur in zwei Untergitter auf der A-Seite und vier Untergitter auf der B-Seite unterteilt. Die Magnetisierungen für die jeweilige Seite sind dann über

$$M_A = \frac{C_A}{T} \left[H - \frac{1}{2} \lambda_{AA} M_A - 2 \lambda_{AB} M_B \right] \quad (36)$$

und

$$M_B = \frac{C_B}{T} \left[H - \lambda_{AB} M_A - \frac{3}{2} \lambda_{BB} M_B \right] \quad (37)$$

gegeben. Wobei λ_{ij} die Molekularfeldkoeffizienten sind, die über folgende Gleichung beschrieben werden können.

$$\lambda_{ij} = \frac{2 k_B z_{ij} (2 J_{ij} / k_B)}{N_A \mu_B^2 g_i g_j} \quad (38)$$

$g_{i/j}$: LANDÉ-Faktor für Ion i/j ; μ_B : BOHRsche Magneton; z_{ij} : Zahl von j -Nachbarionen zu i -Ion, J_{ij} : Austauschintegral

Über die Beziehung

$$M = M_A + 2 M_B = X(T) H \quad (39)$$

ergibt sich die allgemeine Gleichung für die reziproke Suszeptibilität

$$\frac{1}{X_{mol}} = \frac{T - \Theta}{C} - \frac{\xi}{T - \Theta_1} \quad (40)$$

welche an die experimentellen Daten angepasst werden kann. Durch $\frac{\xi}{T - \Theta_1}$ wird eine Hyperbel mit

den Asymptoten $\frac{1}{X_{mol}} = \frac{T - \Theta}{C}$ und $T = \Theta_1$ erhalten. Über die folgenden Zusammenhänge können dann Informationen über die CURIE-Konstanten und Molekularfeldkoeffizienten ermittelt werden.

$$C = C_A + 2 C_B \quad (41)$$

$$\Theta = -\frac{1}{C} \left[\frac{1}{2} C_A^2 \lambda_{AA} + 3 C_B^2 \lambda_{BB} + 4 C_A C_B \lambda_{AB} \right] \quad (42)$$

$$\Theta_1 = -\frac{C_A C_B}{C} \left[\lambda_{AA} + \frac{3}{2} \lambda_{BB} - 4 \lambda_{AB} \right] \quad (43)$$

$$\xi = \frac{2 C_A C_B}{C^3} \left[-\frac{1}{2} C_A \lambda_{AA} + \frac{3}{2} C_B \lambda_{BB} + (C_A - 2 C_B) \lambda_{AB} \right]^2 \quad (44)$$

Für eine sinnvolle Auswertung ist es nötig einige Parameter zu fixieren. Bei der Anpassung wird Θ aus einer zuvor durchgeführten CURIE-WEISS-Anpassung vorgegeben, um so die Asymptote im Hoch-

temperaturbereich gut zu beschreiben. Bei der Bestimmung der Molekularfeldkoeffizienten wird der theoretische Wert für C_B vorgegeben. Hier kann aufgrund der geringen Abweichung der Cr^{3+} -Ionen vom Spin-only-Wert von einer guten Näherung ausgegangen werden. Die Anpassung erfolgt oberhalb der CURIE-Temperatur.

3.2.1.2 Messung bei variablem Magnetfeld

Magnetische Messungen bei variablem Magnetfeld weisen für ferro- bzw. ferrimagnetische Stoffe aufgrund kooperativer Wechselwirkung der Spins einen Hystereseverlauf auf. In Abb. 16 ist schematisch eine Hysterese aufgezeigt.

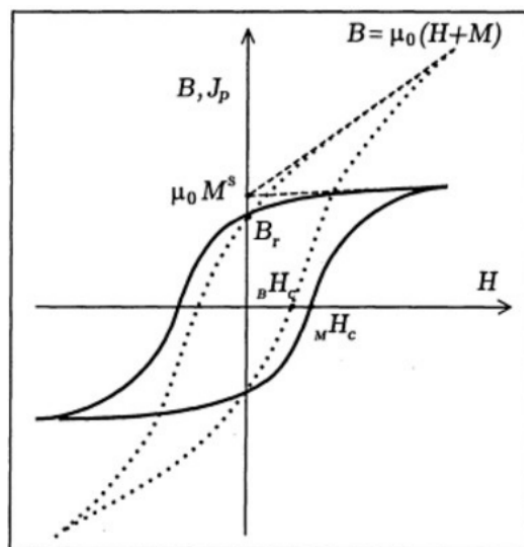


Abb. 16: Induktions-(Punkte) und Magnetisierungskurve eines ferromagnetischen Materials^[101].

Aus der Magnetisierungskurve lassen sich für einen Stoff charakteristische Werte, wie Koerzitivfeldstärke, Remanenz und Sättigungsmagnetisierung, bestimmen. Die Koerzitivfeldstärke H_C gibt dabei an, wann ein Stoff wieder vollständig entmagnetisiert ist. Für gewöhnlich entspricht $+H_C = -H_C$, es kann jedoch auch zu einer Verschiebung der Kurve auf der Feld- oder Magnetisierungsachse, z.B. aufgrund des Vorliegens eines Exchange-Bias-Systems^[112] oder eines Spinglases^[105], kommen. Die Remanenz B_r gibt die verbleibende Magnetisierung des Stoffes an, wenn kein äußeres Feld mehr vorliegt. Die Sättigungsmagnetisierung M_s ist die Magnetisierung ab der auch bei weiterer Erhöhung des äußeren Feldes keine Erhöhung der Magnetisierung des Stoffes mehr erfolgt.

3.2.1.2.1 LANGEVIN-Gleichung

Weist die feldabhängige Messung eines Stoffes keinerlei Hysterese auf und zeigt einen s-förmigen Verlauf, so kann sie über die LANGEVIN-Gleichung für den klassischen Paramagnetismus beschrieben werden.

$$M = M_s \cdot \left(\coth(a) - \frac{1}{a} \right) \quad (45)$$

Dabei ist:

$$a = \frac{\mu B_0}{k_B T} \quad (46)$$

B_0 : äußere Induktion

Und gibt somit das Verhältnis der magnetischen zur thermischen Energie wieder. Das ermittelte magnetische Moment μ bezieht sich dabei jedoch nicht auf ein Atom oder Ion sondern auf ein durchschnittliches Partikel. Mit dem Volumen und dem magnetischen Moment pro Formeleinheit ist es so möglich aus dem magnetischen Moment des Partikels dessen Größe zu berechnen. Es wird dabei angenommen, dass die Partikel eine sphärische Form besitzen.

3.3 Elektronenmikroskopie

Als bildgebende Analytik von Nanopartikeln bedient man sich der Elektronenmikroskopie. Das Funktionsprinzip ist ähnlich dem des optischen Mikroskops, es wird jedoch statt Licht ein Elektronenstrahl verwendet. Da die Auflösungsgrenze abhängig von der verwendeten Wellenlänge ist, ist es möglich so kleinere Strukturen abzubilden. Die Wellenlänge des Elektronenstrahls ist abhängig von der verwendeten Beschleunigungsspannung und kann über die DE BROGLIE-Gleichung ermittelt werden.

^[113] Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Methoden zur Messung elektronenmikroskopischer Aufnahmen. Zum einen über die Durchstrahlung der Probe mittels Transmissionselektronenmikroskopie und zum anderen die Messung von emittierten und Rückstreuелеktronen über Sekundärelektronenmikroskopie.

3.3.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie wird die zu untersuchende Probe mit einem Elektronenstrahl durchstrahlt. Die verwendete Probe darf dabei nicht zu dick sein, ein Richtwert ist eine Dicke von 100 nm. Die maximale Dicke ist jedoch abhängig von dem zu untersuchenden Material, der gewünschten Auflösung und der Höhe der Beschleunigungsspannung und variiert von 5 nm bis hin zu >150 nm.^[114] Typische Beschleunigungsspannungen liegen zwischen 60 und 300 kV. Beschleunigungsspannungen unterhalb von 150 kV werden für gewöhnlich für biologische Proben verwendet, für anorganische Materialien liegt diese oberhalb von 200 kV. In Abb. 17 ist schematisch der Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops gezeigt.

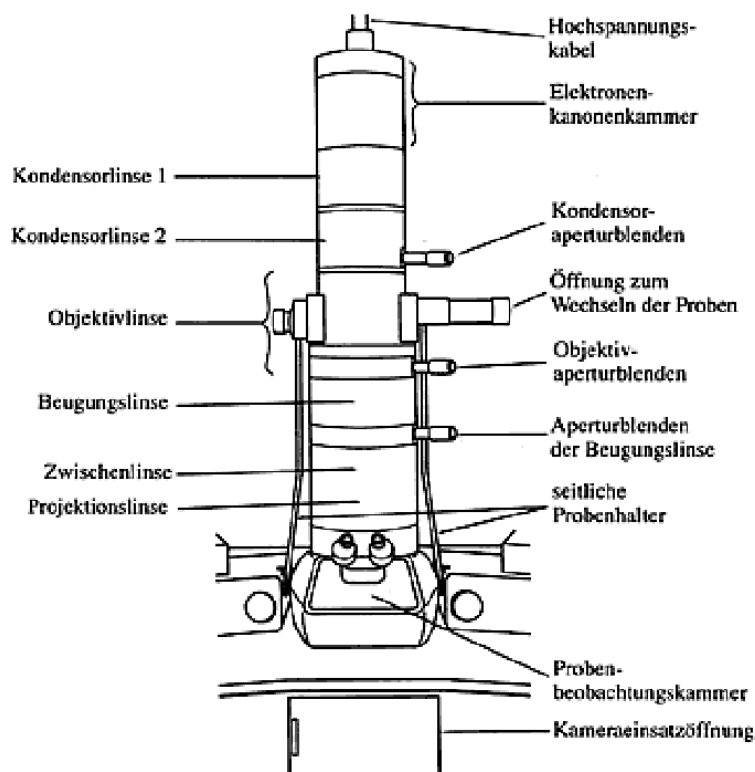


Abb. 17: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Transmissionselektronenmikroskops^[115].

Oberhalb der Probe befindet sich die Elektronenkanone, in der der Elektronenstrahl erzeugt wird, und ein Kondensorsystem, welches den Strahl auf die Probe fokussiert. Der Strahl trifft dann auf die Probe, welche über eine Schleuse in die Mikroskopsäule eingebracht wird. Anschließend wird durch ein weiteres Linsensystem das Bild stark vergrößert und zunächst auf einem fluoreszierenden Schirm abgebildet. Das Bild kann so beobachtet und fokussiert werden. Zur Bildaufnahme wird der Schirm entfernt und das Bild mit einer CCD-Kamera aufgezeichnet. An der Probe wird der Elektronenstrahl je

nach Aufbau der Probe unterschiedlich stark gestreut, so dass sich ein Kontrastbild ergibt. Aufgrund von Elektronenbeugung kann ein Beugungsbild erhalten werden aus dem die Gitterabstände eines Kristalls ermittelt werden können^[114].

Die Aufnahmen erfolgten an einem *JEM-3010 UHR* der Firma JEOL LTD. (Japan) ausgestattet mit einer CCD-Kamera von GATAN INC. (USA) mit GOS-Phosphor-Szintillator. Als Elektronenquelle diente eine Lanthanhexaboridkathode. Die Proben wurden zur Messung mit Ethanol aufgeschlämmt, auf ein Kupfergitter mit Kohlenstofffilm (*S160-3*, PLANO GMBH) aufgebracht und bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV gemessen. Ausgewertet wurde mit dem Programm *ImageJ 1.48v*, die Partikelgröße wurde dabei über den gemittelten Feret-Durchmesser bestimmt. Die über TEM bestimmte mittlere Partikelgröße entspricht dem arithmetischen Mittelwert der Partikelgrößenverteilung.

3.3.2 Rasterelektronenmikroskopie (scanning electron microscopy SEM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird, wie auch schon bei der Transmissionselektronenmikroskopie, zunächst ein Elektronenstrahl erzeugt und mit elektromagnetischen Linsen auf die Probe gelenkt. Das SEM liefert eine Abbildung von den Wechselwirkungen, die entstehen, wenn ein Elektronenstrahl auf die Oberfläche der Probensubstanz trifft. Der Elektronenstrahl rastert bei einer Messung die Probenoberfläche ab, die verwendete Beschleunigungsspannung ist dabei für gewöhnlich 1-30 kV. Abb. 18 zeigt schematisch die Elektronenvorgänge auf der Probenfläche von einem SEM.

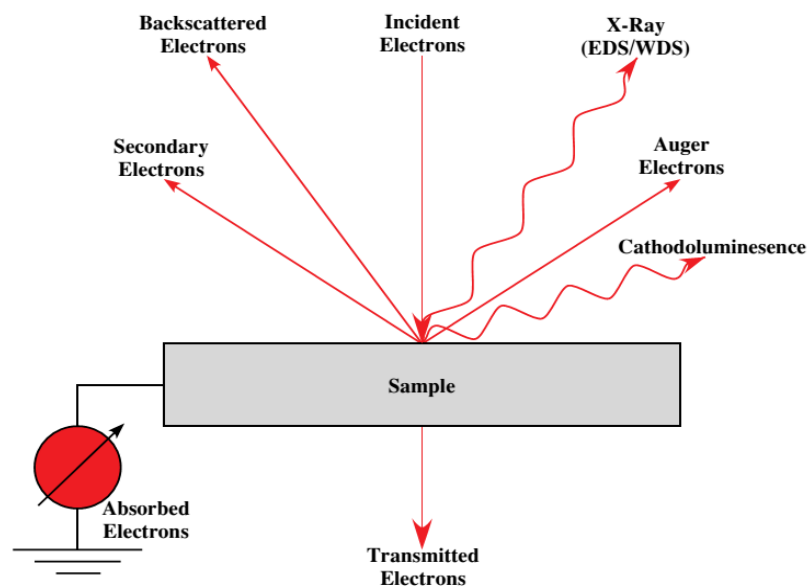


Abb. 18: Schematische Darstellung der Elektronenvorgänge auf der Probe eines Rasterelektronenmikroskops^[96].

Um eine Abbildung der Probenoberfläche zu erlangen sind zwei unterschiedliche Detektionsarten zugänglich. Zum einen können die von der Probe durch elastische Streuung zurück gestreuten Elektronen detektiert werden. Dabei ist die Intensität des Signals abhängig von der Masse der Elemente des Materials, so dass auch ein Materialkontrastbild erhalten werden kann. Dieses kann jedoch auch durch Kontraste durch die Topographie der Probe verfälscht werden. Eine zweite Möglichkeit ist die Detektion der Sekundärelektronen. Die Sekundärelektronen entstehen durch inelastische Streuung, besitzen eine geringe Energie und stammen daher nur aus der obersten Schicht der Proben. Die Intensität der Sekundärstrahlung ist vom Neigungswinkel der Oberfläche abhängig, so dass durch die Abrasterung der Probe und der dabei variierenden Sekundärelektronenmenge die Oberfläche der Probe optisch dargestellt werden kann. Der Detektor ist seitlich schräg über der Probe angebracht, ihm zugewandte Seiten erscheinen optisch heller. Detektiert wird der Sekundärelektronenstrahl durch einen Photomultiplier, durch den das Signal verstärkt wird^[96].

Bei den an der Probe inelastisch gestreuten Elektronen ergeben sich häufig elementspezifische Wechselwirkungen, welche zur Analyse eingesetzt werden können. Es kommt so zur Emission von Röntgenstrahlung, Augerelektronen und Kathodolumineszenz. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie wird zur Elementaranalyse auf Grundlage der emittierten Röntgenstrahlung eingesetzt. Bei der Messung werden durch den Primärelektronenstrahl kernnahe Elektronen aus den Atomen heraus geschlagen. Die entstandenen Leerstellen werden durch energetisch höher liegende Elektronen besetzt, bei deren Relaxation es zur Emission von Röntgenstrahlung kommt. Die Energie der Strahlung

ist dabei abhängig vom erfolgten Übergang. Bezeichnet wird dabei mit den Buchstaben K, L, M die Schale aus der das Elektron heraus geschlagen wurden und indiziert mit einem griechischen Buchstaben wird angegeben, aus welcher nächsthöheren Schale das relaxierende Elektron stammt. Weiterhin ist der Energiebetrag davon abhängig welches Element vorliegt. Im EDX-Spektrum erhält man so elementspezifische Peaks, aus deren Intensitätsverhältnis auf die Elementzusammensetzung der Probe geschlossen werden kann^[114].

Die Analyse der Proben erfolgte an einem Rasterelektronenmikroskop *JSM-7500F* von JEOL mit einer kalten Feldemissionsquelle (CFEG, *Cold Field-Emission Gun*), einem YAG(*Yttrium Aluminium Garnet*)-BSE(*BackScattered Electrons*)-Detektor und einem SEI(*Secondary Electron Imaging*)-Detektor. Um zu gewährleisten, dass die elektrische Ladung ausreichend von der Probe abgeführt wird, wurde die Probe zuvor mit Platin beschichtet und mit einer Beschleunigungsspannung von 5-10 kV gemessen und die Sekundärelektronendetektion verwendet. Ausgewertet wurde mit dem Programm *ImageJ 1.48v*, die Partikelgröße wurde dabei über den gemittelten Feret-Durchmesser bestimmt. Die über SEM bestimmte mittlere Partikelgröße entspricht dem arithmetischen Mittelwert der Partikelgrößenverteilung. Für die EDX-Analyse wurde an einem *CamScan-4DV*-Elektronenmikroskop von CAMSCAN (UK) mit einem *Noran* EDX-Analysegerät von THERMO FISHER SCIENTIFIC GMBH gemessen. Die Beschleunigungsspannung betrug 15 kV. Vor der Messung wurden die Proben in einem *Sputter Coater* von EDWARDS (UK) mit Kohlenstoff beschichtet, um eine statische Aufladung zu vermeiden. An jeder Probe wurden drei bis neun punktuelle Messreihen und eine Oberflächenmessreihe durchgeführt.

3.4 Gassorptionsanalyse

Die Gassorptionsanalyse ist eine weit verbreitete Methode zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche und der Porenverteilung von Partikeln. Grundlage dafür sind Adsorptions- und Desorptionsmessungen, welche die Wechselwirkungen zwischen Gas und Oberfläche des Feststoffs aufzeigen. In Abb. 19 links ist schematisch der Aufbau einer Messapparatur gezeigt. Die Bestimmung erfolgt volumetrisch. Gemessen wird die Menge an kondensiertem Gas auf der Festkörperoberfläche bei äquilibriertem Dampfdruck. Dafür wird eine bekannte Masse an Probensubstanz in einen Probenhalter gegeben und diese durch Anlegen von Vakuum bei einer erhöhten Temperatur von adsorbierten Gasen sowie Feuchtigkeit befreit. Für eine konstante Temperatur während der Messung wird die Probe in ein Bad aus Flüssigstickstoff eingetaucht. Es wird schrittweise Druck auf die Referenzkammer gegeben und das Gas in die Probenkammer expandiert. Über die Druckänderung kann auf Grundlage des

idealen Gasgesetzes die Menge an adsorbiertem Gas ermittelt werden^[116].

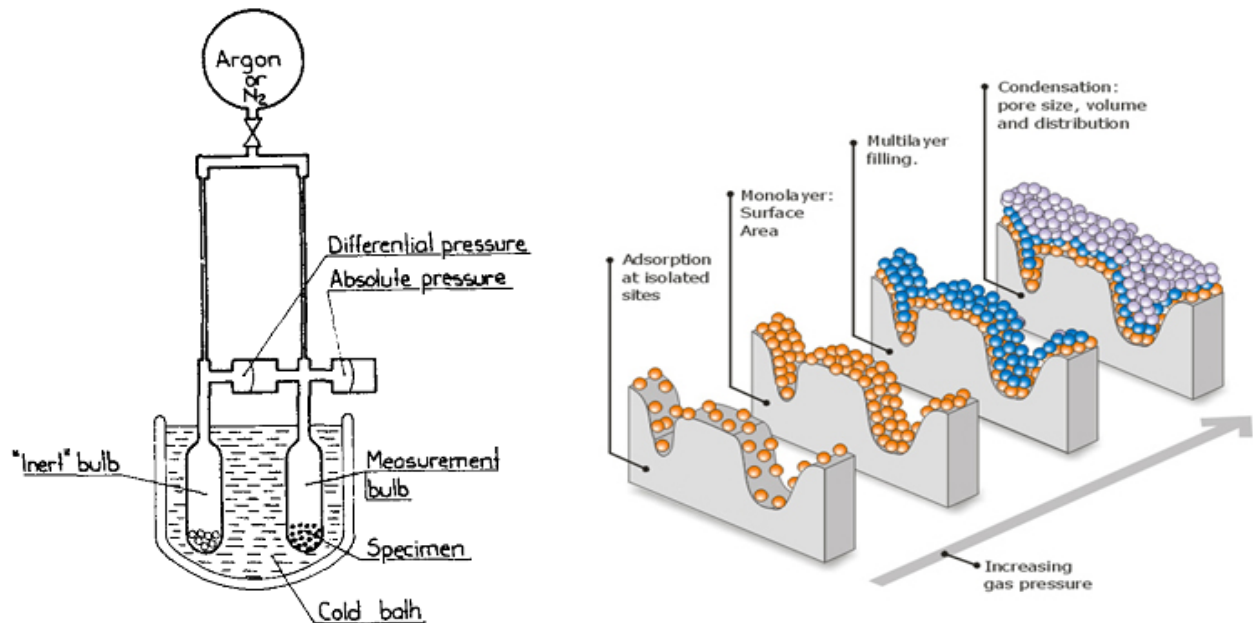


Abb. 19: Links: Schematischer Aufbau des Messapparates zur volumetrischen Sorptionsanalyse^[117]. Rechts: Schematische Darstellung der Adsorptionsvorgänge an einer Partikeloberfläche mit zunehmenden Gasdruck^[118].

Die Adsorption des Gases an der Oberfläche kann in mehrere Schritte unterteilt werden (Abb. 19, rechts). Mit zunehmendem Druck kommt es zunächst zur Ausbildung einer Monoschichtlage, anschließend erfolgt Mehrschichtenadsorption und letztendlich Kapillarkondensation in den Poren. Daraus ergibt sich bei der Messung von Adsorption und Desorption eine Sorptionsisotherme, welche nach IUPAC in sechs unterschiedliche Verläufe eingeteilt wird, sowie Hystereseverläufe, die in vier Typen unterteilt werden (Abb. 20)^[119].

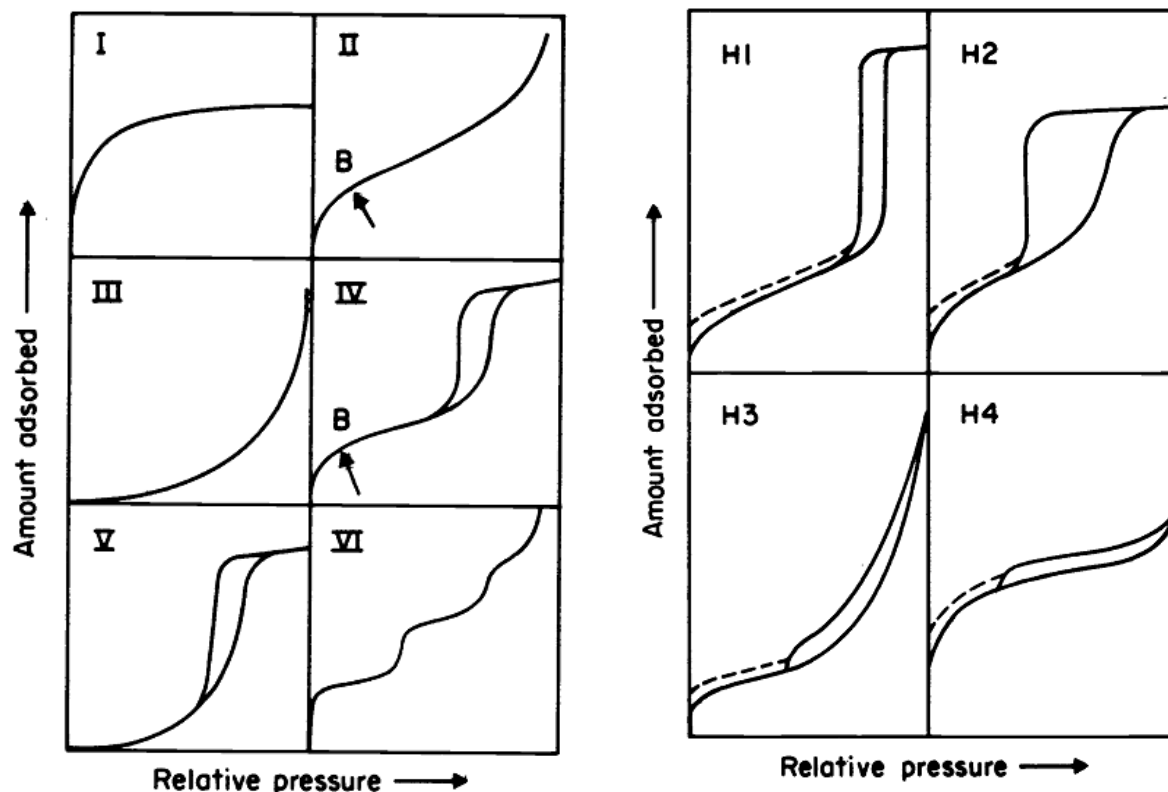


Abb. 20: Links: Einteilung der Arten der Sorptionsisothermen nach IUPAC. Rechts: Einteilung der Arten der Hystereseverläufe nach IUPAC^[119].

Die Typ I-Isotherme ist charakteristisch für mikroporöse Materialien, welche keine große äußere Oberfläche aufweisen, wie z.B. Aktivkohle. Die Poren sind kleiner als 2 nm und füllen sich schon bei niedrigem Druck. Nachdem die Mikroporen geschlossen sind, bleibt es bei einer Monolage auf der äußeren Oberfläche: die Isotherme zeigt ein Plateau. Die Beschreibung der Isotherme erfolgt mit dem LANGMUIR-Modell. Die Typ II-Isotherme zeigt sich bei nicht porösen oder makroporösen (>50 nm) Partikeln. Bis zum Punkt B kommt es zur Ausbildung einer Monoschichtlage danach erfolgt Mehrschichtenausbildung. Die Oberfläche kann hier gut über das BET-Modell ermittelt werden. Typ III-Isothermen kommen sehr selten vor. Sie zeigen sich bei unporösen Materialien, welche nur schwache Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorptiv aufweisen. Isothermen des Typs IV sind typisch für mesoporöse (2-50 nm) Stoffe. Im Anfangsbereich ähneln sie der Typ II-Isotherme und sind somit auch mit dem BET-Modell beschreibbar. Im weiteren Verlauf zeigt sich die Kapillarkondensation in den Poren in Form einer Hysterese. Typ V-Isothermen sind selten und liegen bei Materialien mit schwacher Adsorbens-Adsorptiv-Wechselwirkung vor, welche jedoch im Vergleich zur Typ III-Isotherme Poren aufweisen. Typ VI-Isothermen gibt es bei einer schrittweisen Mehrschichtenadsorption an nicht poröser Oberfläche.

Beim Verlauf der Hysterese gibt es einen Zusammenhang zwischen Form der Kurve und Art der Poren. So haben z.B. Porengrößenverteilung und Porengeometrie Einfluss auf den Hystereseverlauf. Unterschieden werden vier Typen. Typ H1 zeigt sich bei wohldefinierten zylinderartigen Poren oder bei Agglomeratzusammenschlüssen mit einer einheitlichen Form. Der H2-Typ spricht für Poren deren Form und Größenverteilung nicht gut definiert ist. Typ H3 kommt bei blättchenartigen Materialien mit schlitzartigen Poren vor. Schlitzartige Poren liegen ebenfalls beim Typ H4 vor, hier sind jedoch auch Mikroporen vorhanden.

Auch wenn sich zwischen den unterschiedlichen Typen teils Überschneidungen zeigen, kann schon anhand des Verlaufs der Sorptionsisotherme eine Klassifizierung des vorliegenden Materials erfolgen. Für eine genauere Charakterisierung hinsichtlich der Oberfläche und der Porengröße sowie Verteilung bedient man sich weiterer Modelle. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Modelle werden nachfolgend kurz vorgestellt.

Für die Bestimmung der Partikeloberfläche poröser Materialien ist die BET-Methode (BRUNAUER-EMMETT-TELLER) Standard^[120]. Die Oberfläche wird auf der Grundlage der gemessenen Adsorption berechnet und geht dabei von Oberflächenadsorption in mehreren Schichten als Funktion des relativen Drucks P/P^0 der adsorbierten Gasphase aus. Die verwendete Gleichung sieht in der linearisierten Form folgendermaßen aus.

$$\frac{P}{V_{ads} \cdot (P^0 - P)} = \frac{1}{V_{mono} \cdot C} + \frac{(C-1) \cdot P}{V_{mono} \cdot C \cdot P^0} \quad (47)$$

Dabei ist V_{mono} das nötige Gasvolumen für eine monomolekulare Schicht um die Oberfläche zu bedecken. Der Parameter C gibt das Adsorptionsverhalten der ersten Schicht an Gasmolekülen wieder und ist bei gegebener Temperatur konstant. Angepasst wird im relativen Druckbereich von 0,05-0,3. In Abb. 21 ist beispielhaft die Auftragung der BET-Gleichung gezeigt.

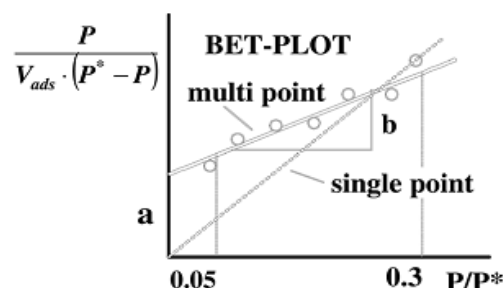


Abb. 21: Linearisierte Form der BET-Gleichung^[116].

Aus der linearen Auftragung kann über den Achsenabschnitt

$$a = \frac{1}{V_{mono} \cdot C} \quad (48)$$

und der Steigung

$$b = \frac{C-1}{V_{mono} \cdot C} \quad (49)$$

das Volumen einer Monolagenschicht bestimmt werden. Mit dem bekannten Flächenquerschnitt des eingesetzten Messgases (N_2) kann dann über

$$A_{BET} = \frac{V_{mono} \cdot N_A \cdot A_{N_2}}{V_{mol}} \quad (50)$$

die BET-Oberfläche berechnet werden^[116].

Die Bestimmung des totalen Porenvolumens V_P erfolgt auf der Grundlage der GURVICH-Regel^[121], die besagt, dass ab einem relativen Druck von $P/P^0 = 0,95$ alle Poren mit kondensiertem Gas gefüllt sind. Über die Masse m_A des adsorbierten Gas und Dichte φ kann das totale Porenvolumen berechnet werden. Zur Ermittlung der Porengrößenverteilung können verschiedene Modelle angewandt werden, welche auf Grundlage der Adsorption von kondensiertem Gas in den Poren den Porendurchmesser berechnen. Eine Methode ist die Dichtefunktionaltheorie^[122] (DFT), welche gegenüber Methoden die auf der KELVIN-Gleichung basieren, z.B. die BARRET-JOYNER-HALENDA(BJH)-Analyse, vielseitiger aufgebaut ist. Ursprünglich entwickelt wurde sie für schlitzförmige Poren von Aktivkohle, wurde jedoch schnell weiter entwickelt für verschiedene Porenstrukturen, Morphologien sowie Adsorbate. Es ergibt sich somit die Wahl zwischen verschiedenen DFT-Modellen für die Berechnung der Porengrößenverteilung. Generell geht man von einem Integral der Form

$$N_{exp}(P/P^0) = \int_{d_p, min}^{d_p, max} N_{DFT}(P/P^0, d_p) f(d_p) dd_p \quad (51)$$

aus. Dabei ist N_{exp} die experimentell ermittelte Menge Gas bei einem Druck p . Die totale Fläche von Poren mit der Größe d_p in der Probe wird mit $f(d_p)$ angegeben. N_{DFT} gibt die Menge adsorbierten Gases mit demselben Druck p in einer idealen Pore mit der Größe d_p an.

Die Messungen wurden volumetrisch durchgeführt. Verwendet wurde ein *ASAP 2020* und *3Flex* von MICROMERITICS. Die Proben wurden vor der Messung im Messkolben bei 120 °C für 4 h (*ASAP 2020*) bzw. mindestens 12 h (*3Flex*) entgast. Die Messung wurde unter Kühlung mit Flüssigstickstoff im

Druckbereich $P/P^0 = 0,01-0,995$ mit Stickstoff als Analysegas durchgeführt. Zur Auswertung wurde das Programm *Micro.Active 3.00* von MICROMERITICS verwendet. Die Oberfläche wurde über die BET-Methode im Druckbereich $P/P^0 = 0,05-0,3$ berechnet. Die Porengrößenverteilung erfolgte mit DFT mit dem Modell für schlitzartige Poren für Carbon, hier liegt bei Messung am *3Flex* ein gerätebedingtes Artefakt bei 3-4 nm in der Porengrößenverteilung vor. Zur graphischen Darstellung der Ergebnisse wurde *Origin 7.5* verwendet.

3.5 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) ist eine absorptionsspektroskopische Methode, welche über Anregung von Schwingungen in Molekülen sowie Festkörpern, Anhaltspunkte zur Struktur der Substanz liefert.

Verwendet wird infrarote Strahlung, welche in nahes ($12500-4000\text{ cm}^{-1}$), mittleres ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) und fernes ($400-10\text{ cm}^{-1}$) Infrarot unterteilt wird. Ist die untersuchte Spezies IR-aktiv, besitzt also ein veränderliches Dipolmoment, wird unter Anregung von Schwingungen und Rotationen Strahlung absorbiert. Es erfolgt somit eine Intensitätsabnahme des transmittierten Strahls. Die absorbierte Strahlung liefert eine aufgrund der Quantelung charakteristische Energie, welche Rückschlüsse auf die Molekülstruktur liefert^[83].

Die Fouriertransformation (FT) hat sich in der IR-Spektroskopie aufgrund ihrer zeitsparenden Probenmessung mit polychromatischen Lichtquellen bewährt. Erforderlich ist die Verwendung eines Interferometers, welches es ermöglicht den Messstrahl aufzuteilen, über unterschiedliche optische Wege laufen zu lassen und am Ende wieder zusammen zu führen und dessen Interferenz zu ermitteln, welche dann mittels Fouriertransformation in ein Spektrum umgewandelt wird. Verwendet wird für gewöhnlich ein MICHELSON-Interferometer^[83]. Die Verwendung einer ATR (engl. attenuated total reflection, dt. abgeschwächte Totalreflexion)-Einheit ermöglicht eine einfache Probenpräparation zur Messung. Die Anfertigung eines KBr-Presslings zur Messung von festen Proben entfällt. Die zu untersuchende Substanz wird auf einen Kristall aufgebracht und mittels eines Stempels mit einem definierten Druck an dessen Oberfläche angepresst. Grundlage ist ein ATR-Kristall (z.B. ZnSe, Si, Diamant) in dem die Strahlung in Totalreflexion geführt wird^[123]. Der Lichtstrahl dringt trotz Totalreflexion bei einem kritischem Winkel bei dem Übergang von einer optisch dichteren in eine optisch dünnere Schicht in das optisch dünnere Medium ein. Er wird dort wieder so abgelenkt, dass es insgesamt zur erwarteten Reflexion ohne Intensitätsverlust kommt^[124]. Der sich hinter der

reflektierenden Grenzfläche bildende Evaneszenzstrahl, hat in etwa die Reichweite einer Wellenlänge. Eine auf dem Kristall aufgebraute Probe kann diesen Evaneszenzstrahl absorbieren und da der Strahl mit Mehrfachreflexion durch den Kristall geführt wird erfolgt eine merkliche Schwächung der Gesamtintensität des Strahls.

Durch vorherige Blindmessungen und entsprechende Hintergrundkorrektur kann somit ein Spektrum aufgenommen werden, welches mit einem konventionellen Transmissionsspektrum vergleichbar ist^[125].

Die IR-Aufnahmen wurden, sowohl im MIR als auch im FIR-Bereich, mit einem FT-IR-Spektrometer *Tensor 37* der Firma BRUKER mit einer ATR-Platin-Messeinheit durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit *Opus 7.0* und *Origin 7.5*.

3.6 Gaspyknometrie

Über die Gaspyknometrie wird die Feststoffdichte einer Substanz ermittelt. Bestimmt wird das Volumen der Substanz bei bekannter Masse. Somit kann die Dichte ermittelt werden gemäß:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (52)$$

Die Volumenbestimmung erfolgt über das durch die Probensubstanz verdrängte Gas und der damit einhergehenden Druckänderung. Das Pyknometer besitzt eine Kammer, deren Volumen bekannt ist und in die Probensubstanz eingefüllt wird. Zu dieser Kammer wird das Inertgas gegeben und anschließend wird in eine zweite Kammer bekannten Volumens expandiert. Über die Druckänderung vor und nach Expansion kann auf der Grundlage des idealen Gasgesetzes das Volumen ermittelt werden^[126]. In Abb. 22 ist schematisch der Aufbau eines Gaspyknometers dargestellt.

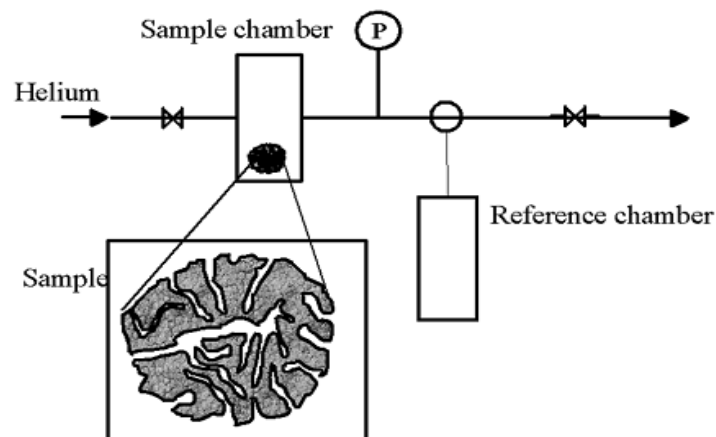


Abb. 22: Schematischer Aufbau eines Gaspyknometers^[116].

Als Inertgas wird Helium verwendet, welches auch in kleine Poren eindringt und diese somit erfasst

werden.

Gemessen wurde an dem He-Pyknometer *AccuPyc II 1340* von MICROMERITICS. Verwendet wurde eine 0,1 cm³-Kammer, vor einer Messung wurden 40 Spülgänge durchgeführt. Die Messungen bestanden aus 20 Zyklen mit einer Empfindlichkeit von 0,025 kPag/min.

3.7 Thermische Analyse

Bei der thermischen Analyse werden physikalische und chemische Änderungen einer Probensubstanz bei einem definierten Heiz-/Abkühlvorgang untersucht. Zwei häufig angewandte Methoden sind dabei die thermogravimetrische Untersuchung (TG) und die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).

Die TG-Messung verfolgt die Massenänderung einer Probensubstanz als Funktion der Temperatur und der Zeit. Dabei kann Massenverlust sowohl wegen physikalischer Vorgänge, wie z.B. Verdampfen, als auch durch Zersetzung der Probe erfolgen. Weiterhin kann aufgrund von Reaktionen Massenverlust oder Massenzunahme eintreten. Bei der DSC-Messung wird in Abhängigkeit der Temperatur bzw. der Zeit die aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge verfolgt. Darüber können Rückschlüsse auf z.B. die Kinetik einer chemischen Reaktion, Phasenübergänge oder Zersetzungspunkte geführt werden. Apparativ ist es möglich TG- und DSC-Messungen gekoppelt in einer simultanen thermischen Analyse durchzuführen. Dies bietet den Vorteil der direkten Vergleichbarkeit der Messdaten, da exakt gleiche Bedingungen vorliegen. Realisiert wird die simultane Messung über eine Thermowaage, welche die Gewichtsänderung, absolute Proben temperatur und den Temperaturunterschied zwischen Probe und Referenz ermittelt^[127].

Die gekoppelten TG- und DSC-Messungen wurden unter Luftatmosphäre mit einer Aufheizrate von 10 K/min im Temperaturbereich von 25-800 °C an dem Gerät *STA 409 CD* der Firma NETZSCH durchgeführt.

3.8 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma ist eine Elementanalyse. Argonplasma dient als Ionenquelle für die massenspektrometrische Detektion der Elemente^[128]. Die Methode ist mit einer Nachweisgrenze im Bereich von ng/kg sehr empfindlich^[129].

ICP-MS wurde für die Analyse der Nebenphasen der Chromitspinelle eingesetzt. Hierfür wurden 100 mg der Partikel dreimal mit je 15 ml dest. Wasser gewaschen und anschließend zentrifugiert. Das

Zentrifugat wurde mit dest. Wasser auf 50 ml aufgefüllt und auf die Anwesenheit von Cobalt, Zink und Chrom hin untersucht. Eine Kontrolluntersuchung des Lösemittels fand ebenfalls statt, ohne störende Mengen an Cobalt, Chrom oder Zink aufzufinden.

Gemessen wurde an einem ICP-MS-Gerät des Typs *ELAN 6000* der Fa. SCIEX/PERKIN-ELMER. Die Messungen wurden von Carina Dirks-Fandrei durchgeführt.

4 Experimenteller Teil

Die Synthese der in dieser Arbeit vorgestellten Chromitspinelle erfolgte auf Grundlage der Sol-Gel-Route nach PECHINI^[78]. Als Edukte dienen die Metallnitratre, welche mittels Citronensäure in eine Matrix überführt werden. Anschließend wird über Pyrolyse der Spinell erhalten. Die einzelnen Syntheseschritte werden beispielhaft für den Spinell der Zusammensetzung CoCr_2O_4 aufgeführt. Entsprechend werden alle anderen Chromitspinelle dargestellt, variierende Temperatur und Behandlungsdauern werden angegeben.

4.1 Verwendete Chemikalien

Es wurden folgende Chemikalien verwendet:

Tab. 2: Im Rahmen der Arbeit verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Summenformel	Herkunft	Reinheit
Chromnitrat	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Afa Aeser	98%
Cobalt	Co	Afa Aeser	99,9%
Zink	Zn	Chempur	99,9999%
Citronensäure	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Chemikalienausgabe	p.a.
Salpetersäure, 65%	HNO_3	Merk	p.a.

Als Lösungsmittel wurde stets entionisiertes Wasser aus der Hausleitung eingesetzt. Um den Eintrag von metallenen Verunreinigungen zu vermeiden wurden bei der Synthese und Nachbehandlung statt Metallspatel Strohhalm aus Plastik verwendet. Um eine Gewichtsverfälschung der hygroskopischen Metallnitratre zu vermeiden wurde aus den Metallen bzw. dem Metallnitrat eine Maßlösung für die Synthese angesetzt. Die Metalle wurden mit halbkonzentrierter Salpetersäure gelöst und daraus mit entionisiertem Wasser eine 0,4 M Maßlösung angesetzt. Chromnitrat wurde direkt mit entionisiertem Wasser zu einer 0,4 M Maßlösung umgesetzt.

4.2 Präkursorsynthese

Die Synthese des Präkursor wird am Beispiel von CoCr_2O_4 beschrieben.

Tab. 3: Verwendeter Ansatz für den Präkursor des Spinells CoCr_2O_4 .

Chromnitrat	0,4 mol/L	100 mL	2 eq.
Cobaltnitrat	0,4 mol/L	50 mL	1 eq.
Citronensäure	210,14 g/mol	46 g	12 eq.

In einem PTFE-Becher wurden 100 ml (0,4 M, 2 eq.) Chromnitratlösung und 50 ml (0,4 M, 1 eq.) Cobaltnitratlösung vereinigt. Zu der Lösung wurden 46 g (210,14 g/mol, 12 eq.) Citronensäure-Monohydrat gegeben und bei 80 °C bis zum vollständigen Auflösen, ca. 30 min, gerührt. Anschließend wurde die Lösung bei 100 °C bis zum Einsetzen der Gelbildung eingedampft. Dabei wurden braune nitrose Gase freigesetzt. Das erhaltene Gel wurde bei 100 °C für 48 h getrocknet und der grauviolette Feststoff anschließend im Mörtel zerrieben.

4.3 Pyrolyse

Für die Pyrolyse des Präkursors wurden Reagenzgläser (160x16mm) verwendet, welche in einen temperierten Aluminiumblock eingeführt wurden. Um eine gleichmäßige Sauerstoffzufuhr zu gewährleisten wurden in einem Reagenzglas 600-700 mg des Präkursormaterials gleichmäßig verteilt und in waagerechter Position in den beheizbaren Aluminiumblock gebracht. Die Pyrolyse des Cobaltchromits erfolgt, soweit nicht anders angegeben, bei 300 °C für 6 h. Die des Zinkchromits bei 320 °C für 6 h. Die pulverförmigen Produkte des Cobaltchromits sind schwarz, die des Zinkchromits dunkelgrau, und wurden für die weitere Behandlung bzw. Charakterisierung in einem Mörtel verrieben.

4.4 Thermische Nachbehandlung

Zur Einstellung der gewünschten Partikelgröße des Spinells erfolgte thermische Nachbehandlung der zuvor pyrolysierten Partikel. Dabei wurden Temperaturen von 300-1000 °C bei unterschiedlichen Temperzeiten verwendet. Bis 600 °C wurden Reagenzgläser verwendet, welche in einen Aluminiumblock eingebracht wurden, der über eine Heizplatte (<400 °C) bzw. einen SIMON-MÜLLER-Ofen (>400 °C) auf Temperatur gebracht wurde. Bei Temperaturen oberhalb von 600 °C wurde die Probe in ein Korundschiffchen überführt und in einem Röhrenofen thermisch nachbehandelt. Die erhaltenen

pulverförmigen Proben wurden für die Charakterisierung in einem Mörser verrieben. Je nach Partikelgröße und Zusammensetzung des Spinells ergaben sich unterschiedliche farbige Pulver. Die Volumenphase von Zinkchromit ist hellgrau mit abnehmender Partikelgröße wird das Pulver zunehmend dunkler.

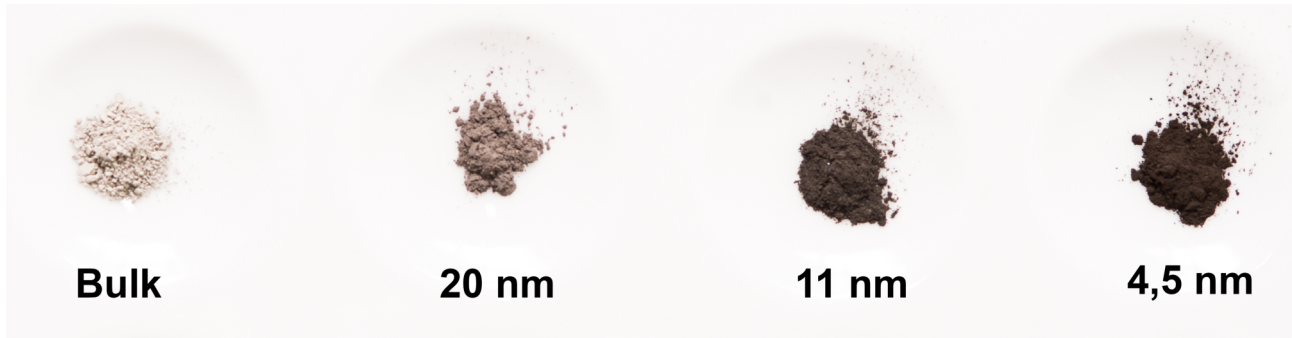


Abb. 23: Erhaltenes Pulver von Zinkchromit als Volumenphase sowie bei drei nanokristallinen Phasen.

Die Volumenphase von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ist für $x = 0$ blaugrün, geht mit zunehmenden Cobaltgehalt über ein dunkleres grün ($x = 0-0,5$) zu schwarz ($x > 0,5$) über.

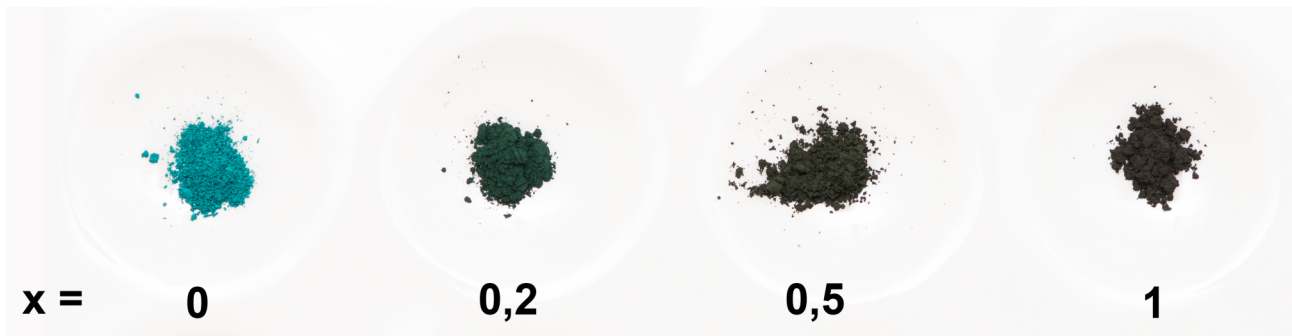


Abb. 24: Erhaltenes Pulver der Volumenphasen von Cobaltchromit $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ bei vier verschiedenen Co/Cr-Stoffmengenverhältnissen.

Verringert sich die Partikelgröße des Cobaltchromit, so werden diese zunehmend dunkler bis hin zu schwarz.

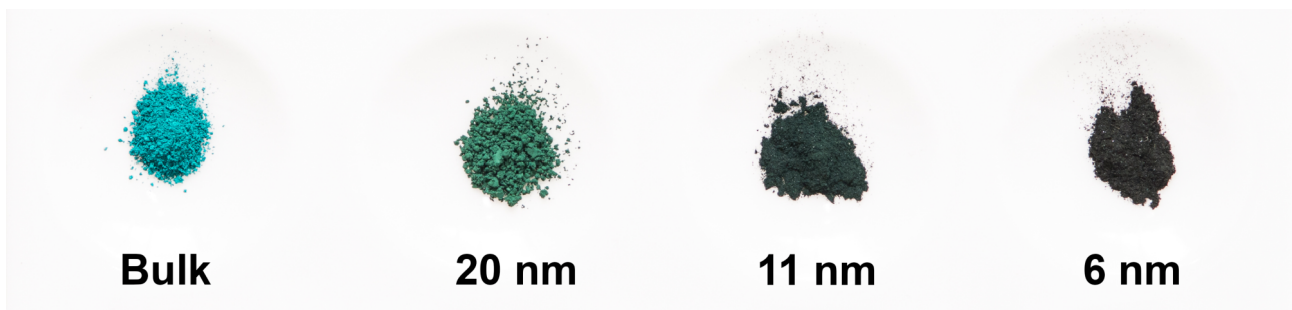


Abb. 25: Erhaltenes Pulver von Cobaltchromit CoCr_2O_4 als Volumenphase sowie bei drei nanokristallinen Phasen.

4.5 Tribomechanische Nachbehandlung

Um über einen *top-down* Ansatz Nanopartikel des Cobaltchromits ($x = 0$) herzustellen wurde die über die PECHINI-Route hergestellte Volumenphase tribomechanisch nachbehandelt. Hierfür wurde die Kugelmühle PULVERISETTE 7 premium line verwendet. Es wurde mit einem 20 mL Mahlbecher aus Zirkoniumoxid gearbeitet. Für gewöhnlich wurden 27 g 3 mm Kugeln mit 1 g des Spinells trocken vermahlen. Gemahlen wurde im revers-Modus mit Zyklen von 5 min Mahldauer und 15 min Pause bei 450-800 rpm. Das Grün der daraus erhaltenen Pulver wurden dabei mit abnehmender Partikelgröße zunehmend dunkler.

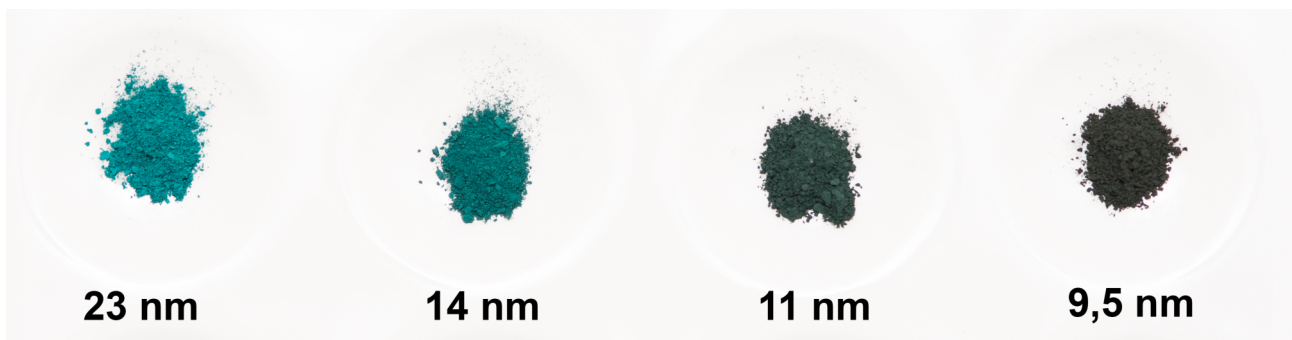


Abb. 26: Erhaltenes Pulver von nanokristallinem Cobaltchromit CoCr_2O_4 nach tribomechanischer Nachbehandlung in der Kugelmühle.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Volumenphase $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften der Volumenphasen von Cobaltchromit im Mischphasenbereich von CoCr_2O_4 bis hin zu CoCo_2O_4 vorgestellt. Alle in diesem Kapitel vorgestellten Phasen wurden über die Sol-Gel-Route nach Pechini^[78] dargestellt. Auf der Grundlage von Röntgenpulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie sowie Pyknometrie erfolgt zur Verifizierung der Darstellungsmethode zunächst ein Abgleich mit Literaturdaten. Des Weiteren werden die Auswirkungen, vor allem strukturelle, mit zunehmendem Cobaltgehalt aufgezeigt. Elektronenmikroskopische Untersuchungen liefern Aufschluss über die Partikelgrößenverteilung sowie Morphologie. Über EDX erfolgt die Bestimmung des Stoffmengenverhältnisses von Cobalt zu Chrom. Mittels SQUID-Magnetometrie werden die magnetischen Eigenschaften von Cobaltchromit in Abhängigkeit vom Cobaltgehalt untersucht. Als Referenz erfolgt zunächst die Charakterisierung des Spinells der Zusammensetzung CoCr_2O_4 , dessen magnetische Daten mit literaturbekannten verglichen werden. Nachdem sichergestellt ist, dass eine phasenreine Synthese über das gesamte Mischgebiet vom Cobaltchromitspinell und eine verlässliche magnetische Charakterisierung des Spinells gewährleistet ist werden die magnetischen Eigenschaftsänderungen von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ im Mischphasenbereich $x = 0-2$ vorgestellt. Der Mischphasenbereich ist bisher nur sehr wenig auf magnetische Eigenschaftsänderungen hin untersucht worden. Aufgeführt werden hier die allgemeinen magnetischen Charakteristika wie Ordnungstemperaturen, effektives magnetisches Moment und CURIE-WEISS-Temperatur. Es erfolgt aber auch eine tiefer gehende Analyse hinsichtlich der Stärke der Austauschintegrale. Die für die Volumenphasen erhaltenen magnetischen Kenndaten dienen im weiteren Verlauf der Arbeit als Referenz für die nanokristallinen Cobaltchromitspinelle.

5.1.1 Strukturelle Charakterisierung von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$

Über die Sol-Gel-Route nach PECHINI wurde Cobaltchromit als Pulver erhalten, die Farbe des Spinells ging dabei von blaugrünem CoCr_2O_4 (Kap. 4.4) mit zunehmenden Cobaltgehalt über zu einem dunklen Grün bis hin zu Schwarz. Zur strukturellen Charakterisierung wurden an XRD-Aufnahmen RIETVELD-Reflexprofilanpassungen durchgeführt^[30]. In Abb. 27 ist beispielhaft eine Anpassung für CoCr_2O_4

abgebildet. Der Gitterparameter a stimmt, bei einer Güte der Anpassung von $R_{WP} = 1,86\%$, mit $8,33227(3) \text{ \AA}$ gut mit dem Literaturwert^[30] von $8,333(1) \text{ \AA}$ überein.

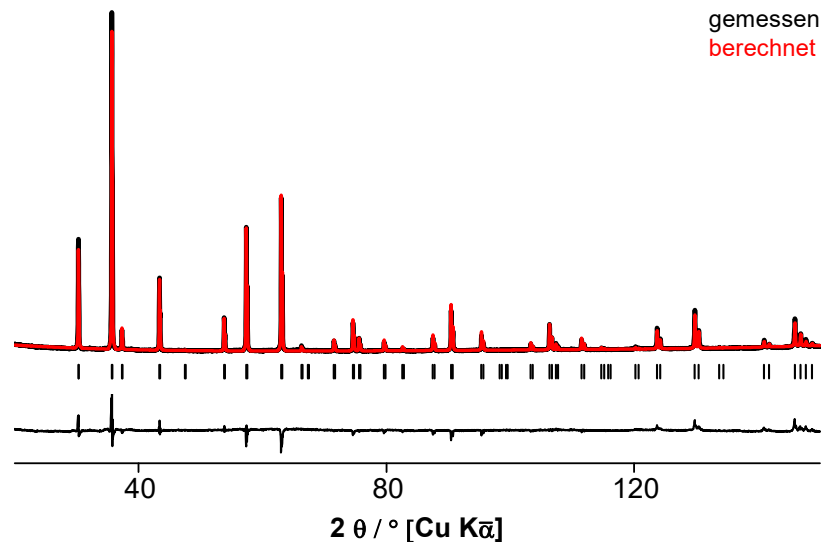


Abb. 27: Röntgenpulverdiffraktogramm von CoCr_2O_4 (schwarz) (1000°C , 7 d) mit RIETVELD-Anpassung (rot) und zugehörigem Differenzplot (schwarz), dazwischen Kennzeichnung der BRAGG-Orte (Striche). $a = 8,33227(3) \text{ \AA}$, $R_{WP} = 1,86\%$.

Abb. 28 zeigt Röntgenpulverdiffraktogramme von Cobaltchromitspinellen mit zunehmenden Cobaltgehalt. In allen Fällen liegen röntgenographisch reine Phasen vor. Über den kompletten Mischbereich wird der Spinell erhalten.

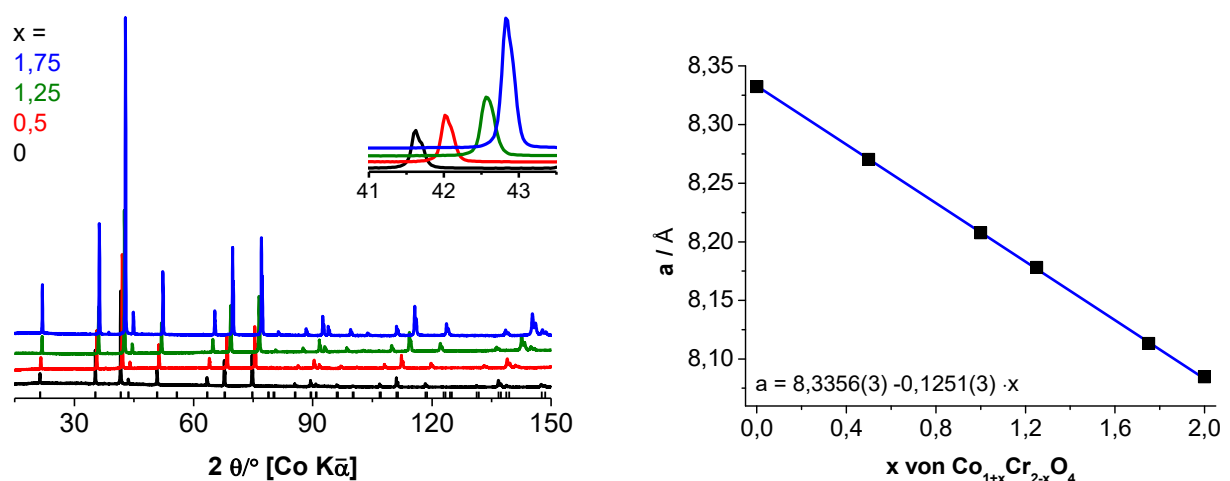


Abb. 28: Links: Entwicklung der Röntgenpulverdiffraktogramme von Cobaltchromit (800°C , 7-26 d) mit zunehmenden Cobaltgehalt. Gekennzeichnet sind die BRAGG-Orte des Spinells CoCr_2O_4 . Vergrößert gezeigt ist die Lageänderung des Reflexes (113). Rechts: Änderung des Gitterparameters mit dem Cobaltgehalt x von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ nach VEGARD, Literatur^[30, 130] (blau).

Mit zunehmendem Cobaltgehalt verschieben sich die Reflexlagen, hier am Beispiel des (113)-Reflexes hervorgehoben. Es erfolgt Kontraktion des Gitters bedingt durch den zunehmenden Austausch von Cr^{3+} auf der Oktaederposition durch das kleinere Co^{3+} . Dies äußert sich im abnehmenden Gitterparameter mit steigendem Cobaltgehalt. Die Abnahme folgt dabei einem literaturbekannten^[37, 38, 39, 40] linearen Verlauf nach der VEGARDSchen Regel^[35].

$$a_{AB} = a_A * (1 - x_B) + a_B * x_B \quad (53)$$

a_{AB} : Gitterkonstante des Mischkristalls; a_A/a_B Gitterkonstante der Reinphase, x_B : Gehalt an Komponente B

Damit ist es möglich, über den Gitterparameter verlässlich das $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ -Stoffmengenverhältnis des Spinells zu ermitteln. Wie in Abb. 28 zu sehen, stimmen dabei die experimentell ermittelten Gitterparameter gut mit der literaturbasierten Erwartung überein. Eine Kontrolle der Stoffmengenverhältnisse über den gewählten Syntheseweg ist somit sichergestellt. In Tab. 4 sind die über die RIETVELD-Anpassung ermittelten Daten aufgelistet.

Tab. 4: Aus Röntgenpulverdiffraktogrammen ermittelte Strukturdaten von Cobaltchromit in Abhängigkeit des Cobaltgehalts.

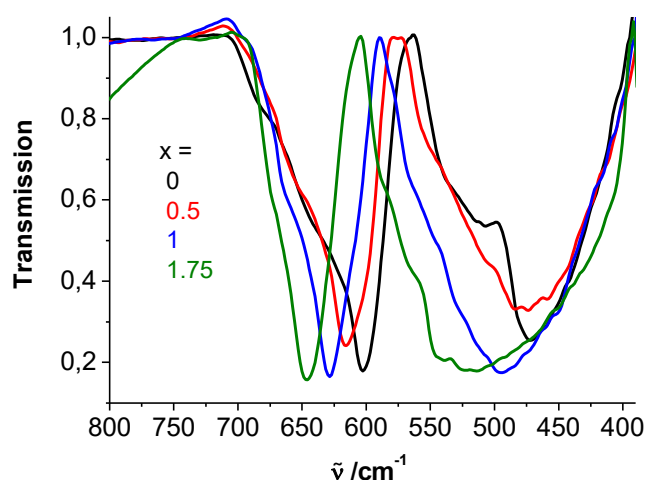
x_{Co}	$a/\text{\AA}$	x_{O}	$B_{\text{Co}}/\text{\AA}^2$	$B_{\text{Cr/Co}_2}/\text{\AA}^2$	$B_{\text{O}}/\text{\AA}^2$	$d_{\text{Co-O}}/\text{pm}$	$d_{\text{Cr/Co}_2\text{-O}}/\text{pm}$	$R_{\text{WP}}/\%$	GOF	$R_{\text{B}}/\%$
0	8,33338(6)	0,2409(3)	1,434(7)	1,095(5)	2,65(8)	193,5(3)	201,1(3)	1,705	1,951	2,147
0,5	8,27146(9)	0,2407(2)	0,755(6)	0,979(5)	2,44(7)	192,5(2)	199,4(2)	1,501	0,776	1,536
1	8,21030(9)	0,2390(2)	1,499(6)	1,669(5)	3,03(7)	193,4(2)	196,6(2)	1,7	1,177	2,219
1,25	8,1797(2)	0,2399(2)	1,092(7)	1,069(5)	2,32(7)	191,5(2)	196,5(2)	1,643	1,016	1,395
1,75	8,11318(5)	0,2368(2)	1,239(5)	1,383(4)	2,37(7)	194,2(2)	192,7(2)	3,886	4,338	5,419
2	8,08485(4)	0,2356(2)	1,070(5)	1,256(4)	2,22(7)	195,3(2)	191,2(2)	3,14	5,254	4,969

Die R-Werte zeigen eine akzeptable Güte der Anpassung für alle Zusammensetzungen des Cobaltchromits. Die Gitterkontraktion äußert sich bei den Co-O/Cr-O-Abständen vor allem in einer Abnahme der oktaedrisch koordinierten Kationen. Der Parameter x für Sauerstoff liegt für eine dichteste Packung der Oxidionen bei 0,25. Bei dem Spinell wäre damit $d_{\text{B-O}}$ 1,155 mal so lang wie $d_{\text{A-O}}$. Ein niedrigerer Wert führt zu vergrößerten Tetraeder und kleineren Oktaedern. Cobaltchromit zeigt, wie bei der Spinell-Struktur üblich^[130], einen kleineren Wert für x_{O} , dieser sinkt mit zunehmendem Cobaltgehalt weiter. Dies ist im Einklang mit dem sich verändernden Verhältnis der Oktaeder-Sauerstoff/Tetraeder-Sauerstoff-Abstände. Der B-Wert des Sauerstoff ist leicht erhöht, generell liegen die Auslenkungsparameter jedoch im Rahmen dessen, was man für Volumenphasen erwarten würde.

5.1.2 IR-Spektroskopie

Im Infrarotspektrum sieht man die für den Spinell typischen vier Schwingungsbanden^[44]. Beispielhaft

sind in Abb. 29 die beiden Banden im MIR-Bereich in Abhängigkeit vom Cobaltgehalt aufgezeigt. Die Banden im FIR-Bereich sind in Tab. 5 aufgelistet. Die Banden liegen im Allgemeinen deutlich unterhalb von den in der Literatur angegebenen. Es wird jedoch von einer hohen Abhängigkeit der Bandenlage und Form von der Synthesemethode sowie der Messpräparation berichtet^[44, 131, 132]. Da die Literaturspektren meist unter Verwendung von KBr-Presslingen aufgenommen wurden und die eigenen Spektren mit einer ATR-Einheit, wird die gefundene Verschiebung der Bandenlage hauptsächlich darauf zurückgeführt. Trotz der Abweichung kann man von einer Übereinstimmung der hier gefundenen Banden mit denen der Literatur ausgehen.



Tab. 5: Bandenlage von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ in Abhängigkeit von x im MIR- und FIR-Spektrum, sowie entsprechende Literaturangaben.

x	$\tilde{\nu}_1/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_2/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_3/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_4/\text{cm}^{-1}$
0	602	472	376	194
0,2	607	474	374	192
0,5	615	476	372	192
1	628	495	378	198
1,25	634	502	378	202
1,8	649	545	383	208
2	653	547	387	212
$0^{[44]}$	630	530	380	199
$2^{[44]}$	672	590	392	220

Abb. 29: MIR-Spektrum von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ in Abhängigkeit von x .

Die beiden Banden im Bereich von $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ sind sehr breit, asymmetrisch und weisen teils Schultern auf. Diese beiden Banden besitzen eine hohe Sensitivität für das trivalente Kation, welches maßgeblich Lage und Form der Banden beeinflusst. Weiterhin gibt es auch Auswirkungen auf die Form durch die gewählten Synthesebedingungen^[44]. Mit zunehmender Besetzung der Oktaederplätze mit Cobalt erfolgt eine hypsochrome Bandenverschiebung. Die Banden im niederfrequenten Bereich sind schärfer und werden weniger stark durch den zunehmenden Cobaltanteil beeinflusst, sie weisen nur eine geringfügige hypsochrome Verschiebung auf. Im Allgemeinen besitzen sie eine höhere Sensitivität für das hier unveränderte bivalente Kation^[44].

5.1.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Als weitere Kontrolle des $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ -Stoffmengenverhältnisses und der Probenreinheit, dienten EDX-Aufnahmen (Tab. 6). Es wurde bei sämtlichen Proben ausschließlich Cobalt, Chrom, Sauerstoff und

Kohlenstoff gefunden.

Tab. 6: Zusammensetzung nach Einwaage (x_w) von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ im Vergleich zu der über EDX ermittelten (x_{EDX}).

x_w	Gitterparameter / Å	x_{EDX}	Standardabweichung
0	8,3379(2)	0,01	0,02
0,2	8,3186(2)	0,17	0,03
0,5	8,2761(2)	0,48	0,005
0,8	8,263(5)	0,73	0,02
1	8,2155(2)	1	0,02
1,25	8,1815(3)	1,25	0,02
1,5	8,1496(6)	1,5	0,01
1,75	8,1214(4)	1,78	0,02

Der detektierte Kohlenstoff stammt von der Beschichtung der Proben, um eine leitfähige Oberfläche zu erhalten. Die ermittelten Stoffmengenverhältnisse von Cobalt zu Chrom stimmen gut mit den Einwaagen überein. Abweichungen liegen im Rahmen der Standardabweichung der Methode, welche einen größeren Fehler aufweist als die Bestimmung anhand des Gitterparameters. Aus diesem Grund wird die Bestimmung über den Gitterparameter bevorzugt, um die genaue Zusammensetzung des Spinells zu überprüfen.

5.1.4 Pyknometrie

Zur Bestimmung der Dichte der Spinelle wurden pyknometrische Messungen durchgeführt. In Abb. 30 sind die pyknometrisch ermittelten Dichten in Abhängigkeit vom $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ -Stoffmengenverhältnis aufgetragen. Zum Vergleich ist in rot die theoretische Dichte gekennzeichnet, welche sich über das Zellvolumen und die molare Masse des Cobaltchromits ergibt. Im Rahmen der Genauigkeit der Methode wird eine relativ gute Übereinstimmung der berechneten und pyknometrisch ermittelten Daten erhalten.

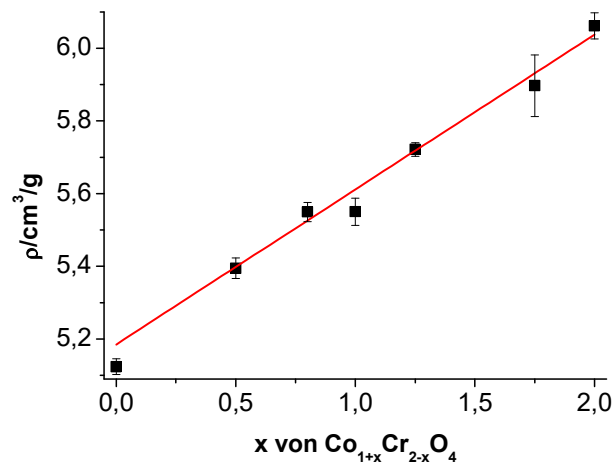


Abb. 30: Entwicklung der Dichte in Abhängigkeit von x von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$, sowie die theoretisch ermittelte Dichte (rot).

Die pyknometrische Dichte ist teils geringer als die theoretische. Dies lässt sich auf die Ausbildung einer nicht idealen Struktur und dem Vorliegen von Fehlstellen zurückführen. Das Vorfinden einer gegenüber der Theorie leicht geringeren Dichte ist nicht ungewöhnlich.

5.1.5 Elektronenmikroskopie

Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen Partikel im Mikrometerbereich. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass keine partikelgrößenabhängigen Eigenschaftsänderungen auftreten und die ermittelten Charakteristika denen vom Volumenmaterial entsprechen. Beispielhaft ist in Abb. 31 eine SEM-Aufnahme von $\text{Co}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ sowie die dazugehörige Partikelgrößenverteilung dargestellt.

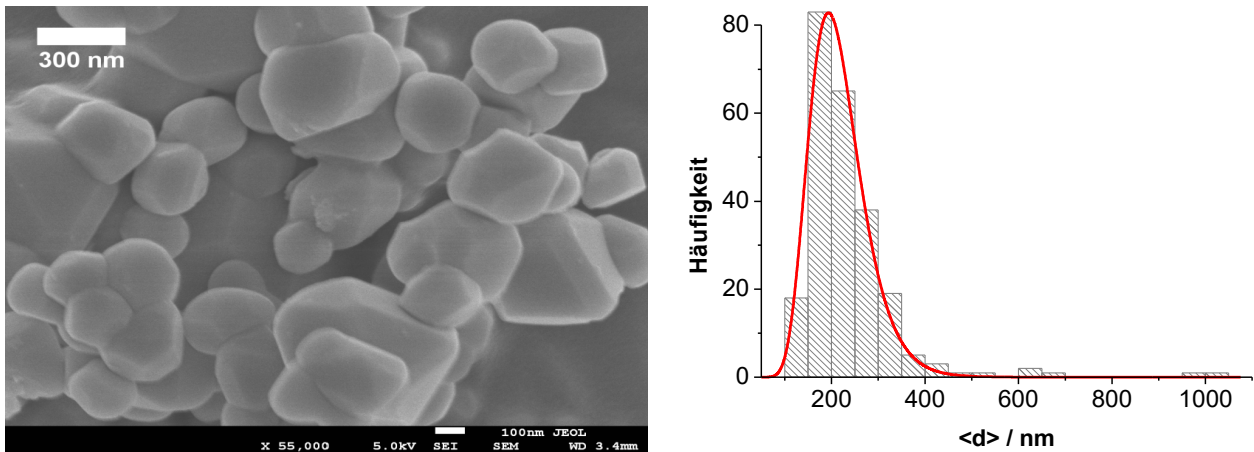


Abb. 31: Links: SEM-Aufnahme von $\text{Co}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ (800 °C, 26 d). Rechts: Aus SEM-Aufnahmen ermittelte Partikelgrößenverteilung mit Log-Normal-Anpassung.

Morphologisch zeigen sich formisotrope Partikel mit Tendenz zur Ausbildung von Oktaedern, wie man es für den Spinell nach Betrachtung der Oberflächenenergie, mit der geringsten Energie für die (111)-Oberfläche, auch erwarten würde^[133].

5.1.6 Magnetische Eigenschaften von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$

Bisher wurde eine gute Übereinstimmung der Partikeleigenschaften mit den literaturbekannten Eigenschaften erhalten. Die gewählte Syntheseroute ermöglicht die Darstellung von Cobaltchromit mit gewünschtem $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ -Stoffmengenverhältnis mit den Eigenschaften des Volumenmaterials. Aufgrund der Übereinstimmung können die magnetischen Charakteristika der Volumenphasen ermittelt werden. Um die Auswertepaxis zu validieren, erfolgt die Ermittlung der magnetischen Kenndaten von CoCr_2O_4 , für den schon Literaturdaten vorliegen. Anschließend erfolgt die Diskussion der magnetischen Kenndaten, wie Ordnungstemperaturen, effektives magnetisches Moment und CURIE-WEISS-Temperatur, über den Mischphasenbereich, sowie weiterreichende magnetische Charakterisierungen, die bisher noch nicht berichtet wurden.

5.1.6.1 Magnetische Kenndaten von CoCr_2O_4

Die Ordnungstemperaturen werden aus dem Tieftemperaturbereich der temperaturabhängigen Magnetisierungskurve (Abb. 32) aus den Wendepunkten der 1. Ableitung erhalten. Für CoCr_2O_4

wurden die ferrimagnetische Ordnung bei $T_C = 100$ K, die spiralmagnetische Ordnung bei $T_S = 26$ K sowie ein inkomensurabler/kommensurabler Übergang bei $T_L = 15$ K bestimmt. Angaben in der Literatur für T_C liegen zwischen 93-100 K, T_S liegt bei 24-27 K und T_L bei 12-16 K^[10, 11, 52, 53, 54], die ermittelten Daten liegen damit im Rahmen der Werte, die auch berichtet werden. Weiterhin wird in der Literatur T_{kink} mit 50 K angegeben, wo ein abknicken im Magnetisierungsverlauf erfolgt, welches auf die Bildung von kurzreichweitigen, inkomensurablen, magnetischen Spiralen zurückgeführt wird^[10, 12, 134]. Ein weiterer Übergang, T^* , wird bei 5-6 K berichtet, welcher sich bei hohen Feldern (>50000 Oe) zeigt^[12, 56, 57]. Dieser Übergang konnte hier aus messtechnischen Gründen nicht erfasst werden.

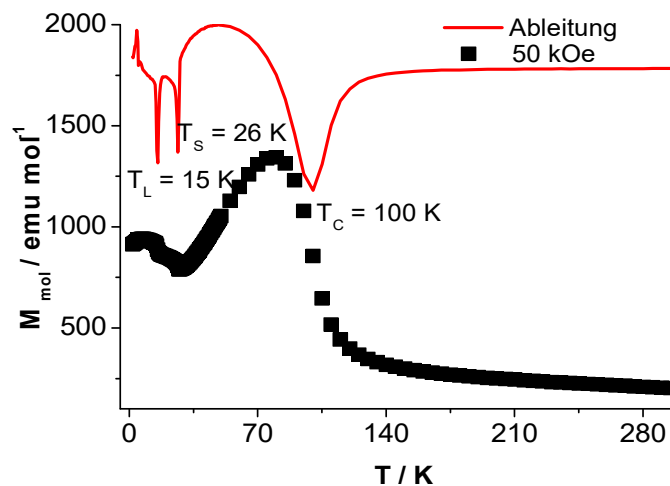


Abb. 32: Ermittlung der Ordnungstemperaturen von CoCr_2O_4 (800 °C, 26 d) über die 1. Ableitung der molaren Magnetisierung bei einem Feld von 50 kOe.

Das komplexe magnetische Verhalten des Spinells ist durch die konkurrierenden magnetischen Wechselwirkungen der Untergitter bedingt. Eine ausführliche theoretische Beschreibung erfolgte von KAPLAN und MENYUK^[13]. In Kap. 2.1.3 erfolgt eine genauere Beschreibung der magnetischen Austauschwechselwirkungen des Cobaltchromitspinells. Der CoCr_2O_4 -Spinell ordnet bei abnehmender Temperatur, durch die $J_{\text{Co-Cr}}$ -Kopplung bedingt, bei 100 K ferrimagnetisch. Relativ schnell setzt sich mit abnehmender Temperatur die an sich stärkere $J_{\text{Cr-Cr}}$ -Kopplung durch, welche durch die geometrisch bedingte magnetische Frustration gedämpft ist. Es erfolgt eine Abnahme der Magnetisierung ab ca. 80 K durch Bildung von Bereichen mit kurzreichweitiger, spiralförmiger Anordnung der Cr^{3+} -Ionen, welche letztendlich bei $T_S = 26$ K zu einer langreichweitigen, inkomensurablen, spiralförmigen Anordnung übergeht und bei T_L kommensurabel wird. Direkte Einflüsse durch die $J_{\text{Co-Co}}$ -Kopplung auf die Ordnungsstrukturen des Spinells gibt es nicht.

Aus dem Hochtemperaturbereich kann über eine CURIE-WEISS-Anpassung das effektive magnetische Moment μ_{eff} und die CURIE-WEISS-Temperatur Θ_{CW} bestimmt werden. Angepasst werden die Messdaten bis zu einer unteren Temperaturschranke, für die ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 > 0,999$ gewährleistet ist. Für CoCr_2O_4 bestimmt man so $\mu_{\text{eff}} = 7,4 \mu_{\text{B}}$ und $\Theta_{\text{CW}} = -567 \text{ K}$ in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten von $\mu_{\text{eff}} = 7,5 \mu_{\text{B}}$ und $\Theta_{\text{CW}} = -568 \text{ K}$ ^[58]. Unter ausschließlicher Berücksichtigung der lokalisierten Spinmomente nach^[58]

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\mu_{\text{Co}}^2 + 2\mu_{\text{Cr}}^2} \quad (54)$$

werden für das effektive magnetische Moment $6,7 \mu_{\text{B}}$ erhalten, welches deutlich unter dem hier ermittelten Betrag liegt. Berücksichtigt man jedoch das durch Spin-Bahn-Wechselwirkung gegenüber dem Spin-only-Wert von $3,88 \mu_{\text{B}}$ vergrößerte effektive magnetische Moment von Co^{2+} , welches erfahrungsgemäß bei $4,3\text{-}5,2 \mu_{\text{B}}$ liegt^[101], erhält man $7\text{-}7,6 \mu_{\text{B}}$ für das effektive magnetische Moment von CoCr_2O_4 , übereinstimmend mit dem gemessenen Wert.

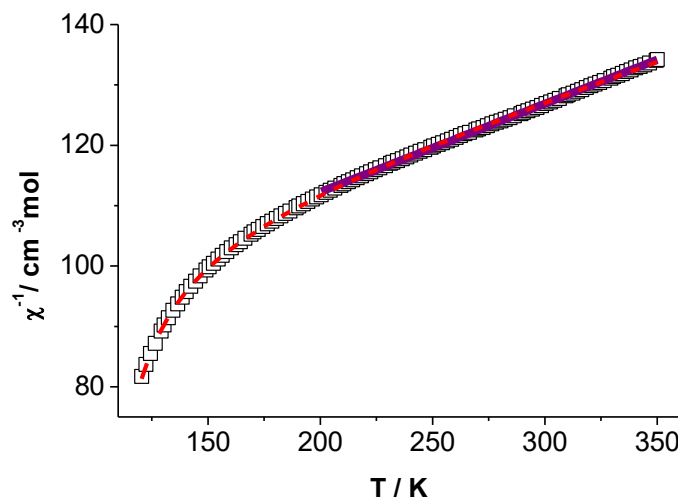


Abb. 33: Reziproke Suszeptibilität von CoCr_2O_4 (800 °C, 26 d) in Abhängigkeit von der Temperatur mit CURIE-WEISS-Anpassung (lila) und für ferrimagnetische Materialien modifizierter Anpassung (rot).

Nach dem CURIE-WEISS-Gesetz geht man von einem linearen Magnetisierungsverlauf oberhalb der Ordnungstemperatur aus. Für ferrimagnetische Materialien ist diese Annahme nur bedingt richtig. Aufgrund der Konkurrenz der verschiedenen Wechselwirkungen resultiert ein hyperbolischer Verlauf. Man geht davon aus, dass sich unterschiedliche Molekularfelder bilden, die auf entsprechende magnetische Untergitter wirken. Vorgeschlagen wurde dies von NÉEL^[110]. LOTGERING^[111] hat das Modell für den Spinell angepasst (Kap. 3.2.2.1.2) was zu der nachfolgenden Gleichung führt.

$$\frac{1}{X_{mol}} = \frac{T - \Theta}{C} - \frac{\xi}{T - \Theta_1} \quad (55)$$

Wie in Abb. 33 zu sehen ist, kann der Kurvenverlauf mit diesem Ansatz gut beschrieben werden.

Zur Bestimmung der Molekularfeldkoeffizienten wird der theoretische Wert für C_B vorgegeben. Hier kann aufgrund des allgemein eher geringen Abweichens der Cr^{3+} -Ionen vom Spin-only-Wert^[101] von einer guten Näherung ausgegangen werden. Die Anpassung erfolgt oberhalb der CURIE-Temperatur. Über diesen Weg erhält man die in Tab. 7 aufgeführten Werte.

Tab. 7: Über Anpassung nach LOTGERING erhaltene magnetische Parameter der Volumenphase CoCr_2O_4 im Vergleich zu Literaturdaten.

Quelle	$C / \text{emuKmol}^{-1}$	Θ / K	Θ_1 / K	$\xi / \text{molKemu}^{-1}$	$2J_{AA}/k_B / \text{K}$	$2J_{BB}/k_B / \text{K}$	$2J_{AB}/k_B / \text{K}$	J_{BB}/J_{AB}
	6,64	-568	92	573	-17,3	-49,4	-25,2	1,96
[18]	6,9	-634	86	1006	-19	-48,6	-24,2	2
[135]	-	-	-	-	-7	-49,2	-75,2	0,65

Die berechneten Austauschintegrale J_{BB} und J_{AB} liegen im Rahmen dessen, was in der Literatur für CoCr_2O_4 berichtet wird^[18]. Ebenfalls entsprechen sie Werten, wie sie auch für den MnCr_2O_4 -Spinell erhalten wurden^[136]. Für das J_{AA} -Austauschintegral wird kein Wert^[18] angegeben, nimmt man jedoch die angegebenen Daten als Grundlage, lässt sich für $2J_{AA}/k_B = -19 \text{ K}$ ermitteln, was gut mit den hier berechneten Daten übereinstimmt. Weitere Literaturangaben^[135], welche aus Berechnungen nach der LSDA+U-Methode stammen, liegen ebenfalls im Rahmen der hier ermittelten Daten, weisen jedoch einen deutlich größeren Wert für das J_{AB} - und einen geringeren für das J_{AA} -Austauschintegral auf. Weiterhin schwanken die Werte stark in Abhängigkeit von den gemachten Vorgaben. Für C_B wurde der sich aus dem Spin-only-Wert ergebende Betrag vorgegeben. Berücksichtigt man die für gewöhnlich angegebenen Abweichungen für Cr^{3+} im Oktaederfeld^[101] vom Spin-only-Wert, ergibt sich nur ein geringer Fehler bei den berechneten Austauschintegralen ($< 1 \text{ K}$). Größere Abweichungen vom Spin-only-Wert und auch Besetzungsfehler, welche das magnetische Verhalten beeinflussen, können jedoch nicht ganz ausgeschlossen werden. Es kann also nicht davon ausgegangen werden, dass die ermittelten Austauschintegrale unabhängig voneinander betrachtet werden können. Veränderungen im magnetischen Verhalten des Spinells müssen sich also nicht zwingend nur in dem entsprechenden berechneten Austauschintegral niederschlagen. Im weiteren Verlauf werden deshalb auch die Veränderungen aller drei Austauschintegrale herangezogen um kollektive magnetische Wechselwirkungen zu beschreiben.

LYONS, KAPLAN, DWIGHT und MENYUK (LKDM) haben eine Theorie für den Grundzustand der Spinkonfiguration von kubischen Spinellen entwickelt^[137, 138]. Berücksichtigt wurden dabei BB- und AB-

Wechselwirkungen zum nächsten Nachbarn. In diesem Fall kann der magnetische Grundzustand über

$$u = \frac{4 J_{BB} S_B}{3 J_{AB} S_A} \quad (56)$$

beschrieben werden. Bezogen auf CoCr_2O_4 entspricht J_{BB} dem Cr^{3+} - Cr^{3+} -, J_{AB} dem Co^{2+} - Cr^{3+} -Austauschintegral. S_B und S_A dem Gesamtspin von Cr^{3+} und Co^{2+} , der jeweils $3/2$ ist. Der Parameter u gibt die relative Stärke zwischen den beiden Wechselwirkungen wieder. Liegt u zwischen $8/9$ und $1,298$ ist die ferrimagnetische Spiralkonfiguration stabil. Für Cobaltchromit, bei dem die ferrimagnetische Spiralkonfiguration vorliegt, wird experimentell für u ein Wert von ca. 2 gefunden^[31, 135]. Das Vorliegen der Spiralkonfiguration trotz des höheren Werts für u wird mit der geometrisch bedingten magnetischen Frustration begründet^[54]. Die allgemein gemachte Annahme, die Aufhebung der Frustration auf der B-Seite durch magnetische Ionen auf der A-Seite, stimmt nicht. Es liegt immer noch eine schwache Frustration vor und der Parameter u kann als ein Maß für die Ausprägung der magnetischen Frustration dienen. Da im Fall von Cobaltchromit $S_A = S_B$ ist kann direkt das Verhältnis von J_{BB}/J_{AA} als Vergleich genutzt werden. Der hier ermittelte Wert von 1,96 liegt, wie auch in der Literatur^[18], oberhalb des Bereichs, der nach der LKDM-Theorie für die Spiralkonfiguration nötig ist. Im Allgemeinen sind jedoch die experimentell ermittelten magnetischen Kenndaten des CoCr_2O_4 -Spinells in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Von daher kann davon ausgegangen werden, dass das Syntheseverfahren und die Auswerteroutinen verlässlich sind und somit problemlos auf den bisher kaum untersuchten Mischbereich von $\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0-2$) angewandt werden können.

5.1.6.2 Magnetische Kenndaten von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0-2$)

Über das magnetische Verhalten der Volumenphasen des Cobaltchromits in Abhängigkeit vom Cobaltgehalt ist bisher nur wenig bekannt. Bei kleinen Anteilen an Cobalt ($x = 0 - 0,2$) auf dem Oktaederplatz wird eine geringe Verschiebung der Ordnungstemperaturen zu niedrigeren Temperaturen beobachtet^[11, 18]. Weiterhin wird über die Veränderung der Suszeptibilität^[16] sowie des magnetischen Moments^[17] in Abhängigkeit vom Cobaltgehalt berichtet, welche durch die einhergehende magnetische Verdünnung verursacht werden. Allgemein gibt es für den Spinell einen Vorschlag eines magnetisches Phasendiagramms. Dieses beschreibt mit Änderung der magnetischen Ionen auf der A- bzw. B-Seite das damit einhergehende Auftreten von Ferrimagnetismus, Antiferromagnetismus, Paramagnetismus sowie Spin-Glas-Verhalten^[139]. Eine Charakterisierung des magnetischen Verhaltens von Cobaltchromit erfolgte bisher jedoch nur im sehr chromreichen Bereich, eine detaillierte

Beschreibung über den kompletten Mischbereich ist nicht vorhanden und soll deswegen im Folgenden gegeben werden.

Bei Betrachtung der temperaturabhängigen, molaren Magnetisierung des Cobaltchromits in Abhängigkeit vom Cobaltgehalt (Abb. 34), zeigen sich offensichtliche Veränderungen im Kurvenverlauf.

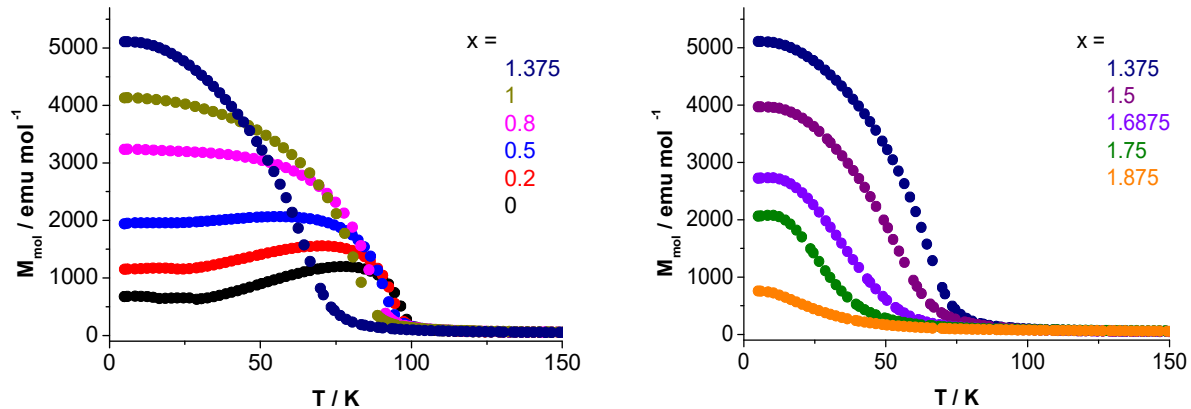


Abb. 34: Temperaturabhängige molare Magnetisierungsverläufe von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ (800 °C, 3-26 d) bei 5 kOe mit zunehmendem x , links: x nach oben hin steigend; rechts: x nach unten hin zunehmend.

Es erfolgt zunächst eine Zunahme der maximalen molaren Magnetisierung mit ansteigendem Cobaltgehalt von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$, bis zu einem x von $\sim 1,375$, dies geht einher mit dem Verlust von den Ordnungsstrukturen unterhalb der ferrimagnetischen CURIE-Temperatur. Danach erfolgt wieder ein Verminderung der Magnetisierung. Des Weiteren verschiebt sich die ferrimagnetische Ausordnung zu tieferen Temperaturen hin. Selbst bei einem hohen Cobaltgehalt zeigt sich keine klare antiferromagnetische Ordnung, wie sie im Fall von Co_3O_4 bei einer NÉEL-Temperatur von $T_N = 40 \text{ K}$ einsetzt^[140, 141].

Mit zunehmendem Ersatz von Cr^{3+} durch Co^{3+} auf den Oktaederplätzen verändern sich die Kopplungsstärken und es ergibt sich ein anderes Ordnungsmuster für den kooperativen Magnetismus der cobaltreicheren Cobaltchromitspinelle. Die magnetische Verdünnung bewirkt eine Abschwächung der $J_{\text{Co-Cr}}$ - und $J_{\text{Cr-Cr}}$ -Kopplung. Die Cr-Cr-Wechselwirkung, welche durch die geometrisch bedingte magnetische Frustration geschwächt ist, scheint hierdurch stärker beeinflusst zu werden, was den Verlust der antiferromagnetischen Signaturen zur Folge hat. Der Anstieg der Magnetisierung bis zu einem x von $\sim 1,375$ ist auf die, im Vergleich zur $J_{\text{Cr-Cr}}$ stärker werdende, $J_{\text{Co-Cr}}$ -Kopplung zurück zu führen. Die dann eintretende Abnahme der Magnetisierung ist durch die zunehmende magnetische Verdünnung bedingt. Die Beobachtungen stimmen mit Berechnungen zu den Perkolationsschwellen für die jeweiligen Wechselwirkungen der Untergitter überein. Die Perkolationsschwelle entspricht bei Verdünnung eines magnetischen Systems mit diamagnetischen Ionen der kritischen Konzentration

oberhalb derer die magnetische Ordnung verschwindet. Für die Oktaederseite wird eine Perkolationsschwelle von $p_{c, BB} = 0,4$ für die Wechselwirkung zum nächsten Nachbar berichtet^[60]. Das erklärt, warum bei einem x von 0,5 keinerlei antiferromagnetische Signaturen mehr detektierbar sind. Das Perkollationslimit für die A-B-Wechselwirkung liegt, dem eintretenden Abfall der Magnetisierung entsprechend, bei $x = 1,36$ ^[62, 63], die ferrimagnetische Signatur verschwindet oberhalb des Werts jedoch nicht vollständig.

Aus der molaren temperaturabhängigen Magnetisierung im Tieftemperaturbereich ($T < 150$ K) wurden über die 1. Ableitung die Ordnungstemperaturen in Abhängigkeit vom Cobaltgehalt bestimmt. In Abb. 35 sind für verschiedene n_{Co}/n_{Cr} -Stoffmengenverhältnisse des Cobaltchromits die Magnetisierungsverläufe gezeigt.

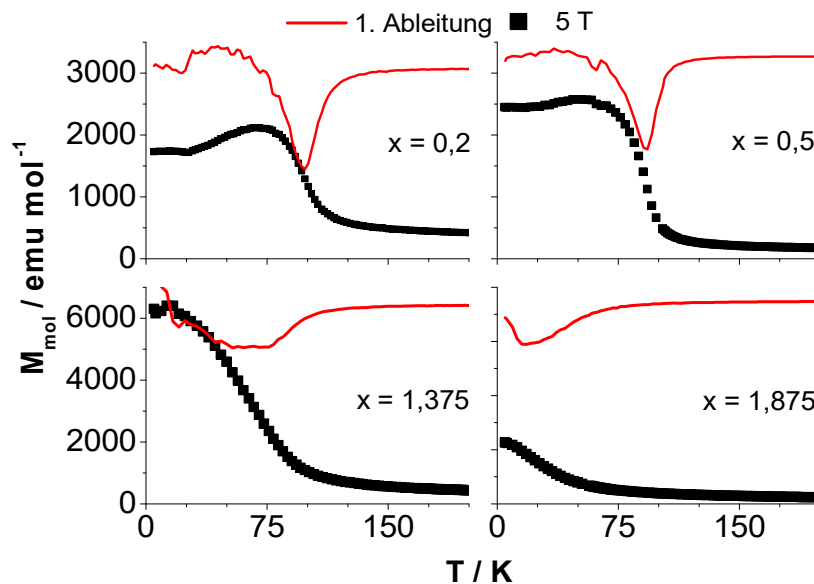
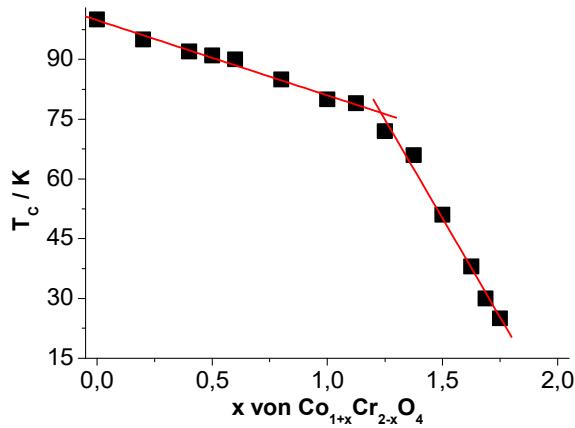


Abb. 35: Ermittlung der Ordnungstemperaturen über die 1. Ableitung der molaren Magnetisierung im Tieftemperaturbereich von $Co_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ (800 °C, 2-26 d) in Abhängigkeit von x bei 50 kOe.

Die Veränderungen der magnetischen Signaturen lassen sich, wie zuvor schon angedeutet, mit den Perkolationsschwellen begründen. Das Ausbleiben der antiferromagnetischen Signaturen bei einem x von 0,5 kann mit der Perkolationsschwelle $p_{c, BB} = 0,4$ ^[60] für die Cr-Cr-Wechselwirkung begründet werden. Schon bei einem kleineren x zeigen sich Auswirkungen auf T_s und T_L . Hier kommt das weitere Absinken von $p_{c, BB}$ für langreichweitige Wechselwirkungen auf der Oktaederseite hinzu^[60]. Bei einem x von 0,2 ist das Eintreten der spiralmagnetischen Ordnung nur noch ansatzweise erkennbar und kein inkommensurabler-kommensurabler Übergang mehr detektierbar. Die Lage der CURIE-Temperatur wird mit zunehmendem Cobaltgehalt zunächst nur geringfügig verändert, ab einem x von $\sim 1,3$, in

Übereinstimmung mit der theoretischen Perkolationsschwelle^[62, 63], erfolgt ein größerer Einfluss, wie an der starken linearen Abnahme der ferrimagnetischen Ordnungstemperatur T_C mit zunehmenden Co-Gehalt im Spinell in Abb. 36 zu erkennen ist.



Tab. 8: Änderung der Ordnungstemperaturen mit dem Cobaltgehalt x in $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$.

x	T_C / K	T_S / K	T_L / K	a / Å
0	100	26	12	8,3379(2)
0,2	95	21	--	8,3186(2)
0,5	93	~15	--	8,2673(3)
0,8	85	--	--	8,2456(2)
1	80	--	--	8,2060(3)
1,25	72	--	--	8,1815(3)
1,5	51	--	--	8,1496(6)
1,75	25	--	--	8,1214(4)

Abb. 36: Entwicklung der Ordnungstemperatur T_C von bulk $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ in Abhängigkeit von x .

Auch bei nur geringen Anteilen von Chrom im Spinell ist kein klares antiferromagnetisches Ordnen, so wie es bei reinem Co_3O_4 bei $T_N = 30\text{--}40$ K erfolgt^[51, 142], erkennbar. Ein möglicher Grund wäre, dass die gegenüber der $J_{\text{Co-Co}}$ -stärkere $J_{\text{Co-Cr}}$ -Kopplung diese Wechselwirkung stört. Es zeigt sich dadurch das Verhalten eines Spin-Glases. Es bilden sich ferrimagnetisch geordnete Cluster, welche in Konkurrenz zu der antiferromagnetischen Ordnung über die $J_{\text{Co-Co}}$ -Kopplung stehen. Dies führt zu einem Absinken der CURIE-Temperatur unterhalb des Wertes für die NÉEL-Temperatur von Co_3O_4 . Reentrantes Spin-Glas-Verhalten, also das Vorliegen von sowohl einem Spin-Glas-Übergang wie auch einem koppelnden Ordnungsphänomen, wurde zuvor schon für CoCr_2O_4 berichtet^[54]. Als Charakteristikum dafür wird das Aufspalten der fc- und zfc-Kurven bei schwachen Feldern herangezogen. Wird eine Probe im Feld unter die Spin-Glas-Temperatur eingekühlt (fc), können sich die Spins im Feld ausrichten. Wird ohne Feld eingekühlt (zfc), kann dies nicht passieren und man erhält einen anderen Kurvenverlauf der Magnetisierung. In Abb. 37 ist dies anhand von Messungen bei 500 Oe für Cobaltchromitspinelle unterschiedlicher Zusammensetzung gezeigt.

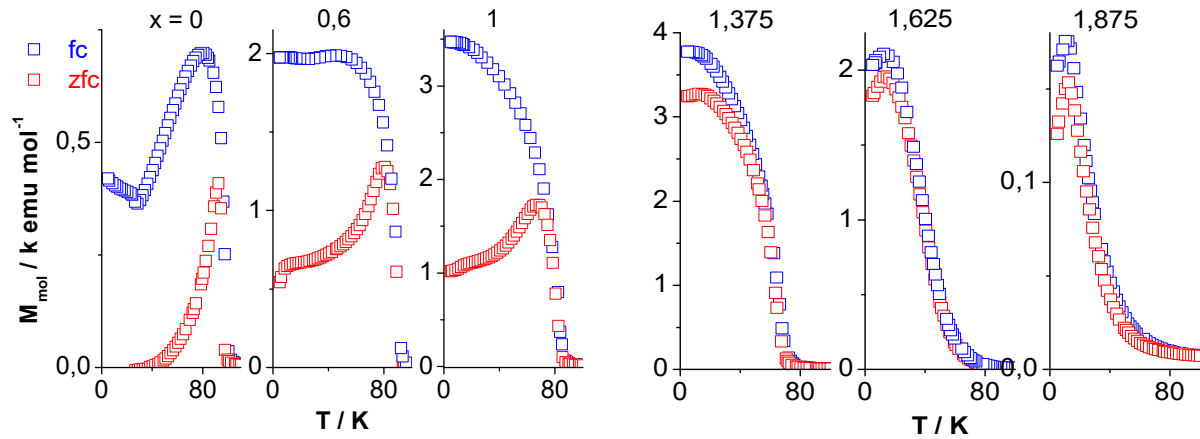


Abb. 37: Temperaturabhängige molare Magnetisierungsverläufe von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ bei einer Feldstärke von 500 Oe in Abhängigkeit von x .

Je nach Zusammensetzung des Spinells erfolgt eine unterschiedlich starke Aufspaltung zwischen fc- und zfc-Kurve. Bei höheren Chromgehalten kommt es auch zu einem signifikant anderen Kurvenverlauf. Bei hohem Cobaltgehalt ist die Aufspaltung nur noch gering und bei kleineren Feldern deutlicher zu erkennen. Die Ursache des Spin-Glas-Verhaltens liegt in den konkurrierenden magnetischen Wechselwirkungen des Spinells, in diesem Fall zunächst in der Konkurrenz zwischen $J_{\text{Cr-Cr}}$ und $J_{\text{Co-Cr}}$ -Wechselwirkung. Mit zunehmenden Cobaltgehalt steigt die Auswirkung der Konkurrenz zwischen $J_{\text{Co-Co}}$ und $J_{\text{Co-Cr}}$. Für Spinelle mit unterschiedlichen magnetischen Wechselwirkungen sind diese Konkurrenzen schon auf Grundlage von theoretischen und experimentellen Daten beschrieben worden^[139].

Weiterhin beobachtet man bei kleinen Feldstärken eine antiferromagnetische Signatur bei hohen Cobaltgehalten ($x > 1,5$), welche bei ca. 12-15 K auftritt und bei starken Feldern unterdrückt wird. Es zeigen sich Auswirkungen der $J_{\text{Co-Co}}$ -Wechselwirkung. χT -T-Auftragungen lassen aber noch die Präsenz der ferrimagnetischen $J_{\text{Co-Cr}}$ -Wechselwirkung erkennen (Abb. 38).

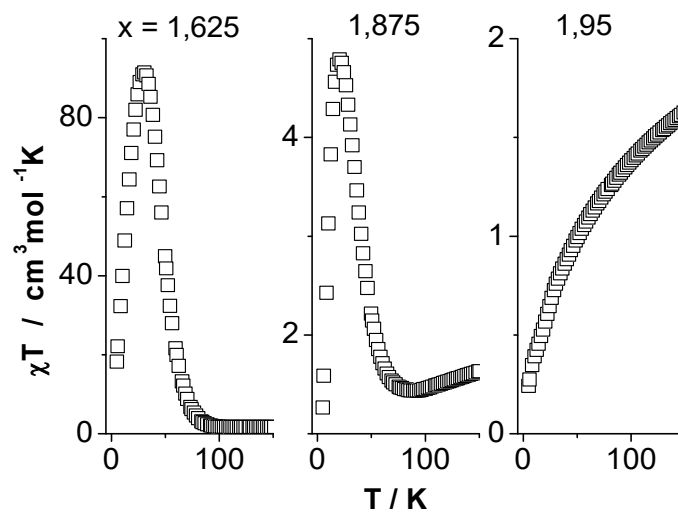


Abb. 38: Auftragung von χT gegen die Temperatur von cobaltreichem $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ mit einem x von 1,625; 1,875 und 1,95 bei einer Feldstärke von 500 Oe.

Erst bei einem x von 1,95 gibt es im χT -Kurvenverlauf keinen Anstieg mehr, der auf eine ferrimagnetische Eigenschaft hinweist. Im Magnetisierungsverlauf finden sich keine Anzeichen für eine antiferromagnetische Ordnung.

Im Hochtemperaturbereich werden die Kurven nach dem CURIE-WEISS-Gesetz ($R^2 > 0,999$) und nach dem von LOTGERING für den ferrimagnetischen Spinell modifizierten Ansatz angepasst. Wie in Abb. 39 beispielhaft an verschiedenen Zusammensetzungen des Cobaltchromits gezeigt, lassen sich die Kurven so gut beschreiben. Der Verlauf der Magnetisierungskurve weist eine Abnahme der durch den Ferrimagnetismus bedingten Krümmung und eine Zunahme der Steigung mit zunehmenden Cobaltgehalt auf.

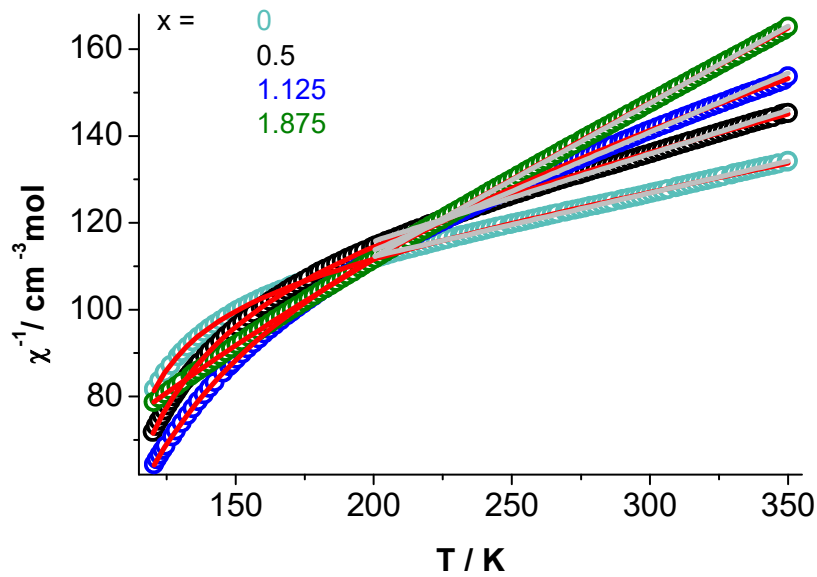
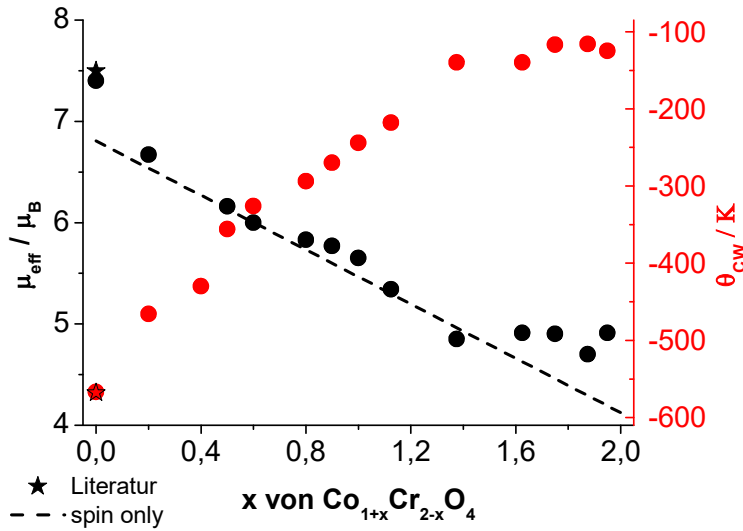


Abb. 39: Reziproke Suszeptibilität von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ in Abhängigkeit der Temperatur bei unterschiedlichen Cobaltgehalten mit CURIE-WEISS-Anpassung (grau) und für ferrimagnetische Materialien modifizierter Anpassung (rot).

Die offensichtlichen Änderungen des Kurvenverlaufs der temperaturabhängigen reziproken Suszeptibilität schlagen sich auch in den magnetischen Kenngrößen μ_{eff} und Θ_{CW} nieder. Durch den zunehmenden Ersatz von Cr^{3+} durch diamagnetisches Co^{3+} auf den Oktaederplätzen erfolgt eine magnetische Verdünnung. Dies führt zu einer Abnahme des effektiven magnetischen Moments und sollte auch eine Abnahme der ferrimagnetischen Kopplungsstärke bewirken. Die Abnahme der Kopplungsstärke wiederum führt zu einer Zunahme der CURIE-WEISS-Temperatur. In Abb. 40 bzw. in Tab. 9 sind die ermittelten Kenngrößen gegen die Zusammensetzung aufgetragen und werden mit Literaturdaten und theoretischen Werten verglichen.



Tab. 9: Effektives magnetisches Moment μ_{eff} und CURIE-WEISS-Temperatur θ_{CW} von bulk $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$.

x	$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}}$	s.o. / μ_{B}	$\theta_{\text{CW}} / \text{K}$
0	7,4	6,7	-567
0,2	6,7	6,6	-466
0,5	6,2	6,2	-356
0,8	5,8	5,9	-294
1	5,2	5,7	-215
1,375	4,9	5,2	-140
1,625	4,9	4,9	-140
1,75	4,9	4,7	-117
1,875	4,7	4,5	-116
0 ^[58]	7,5		-569
2 ^[143]	4,4		-85

Abb. 40: Entwicklung des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} und der CURIE-WEISS-Temperatur θ_{CW} von bulk $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ in Abhängigkeit von x.

Literaturwerte des effektiven magnetischen Moments und der CURIE-WEISS-Temperatur sind nur für die zwei Randphasen des Systems, CoCr_2O_4 und Co_3O_4 , vorhanden. Diese stimmen mit den ermittelten Daten überein. Ausgehend von den Spin-only-Werten kann nach Gleichung 54 das theoretische effektive magnetische Moment pro Formeleinheit berechnet werden. Im Bereich von $0,5 < x < 1,375$ stimmen die experimentell bestimmten effektiven magnetischen Momente gut mit den berechneten überein. Außerhalb des Bereichs werden zu hohe Werte für μ_{eff} ermittelt. Diese Abweichung kann auf den Einfluss der Spin-Bahnwechselwirkung auf des magnetische Moment zurückgeführt werden. Die CURIE-WEISS-Temperatur nimmt, wie erwartet, mit zunehmender magnetischer Verdünnung zu. Wie auch bei μ_{eff} zeigt die CURIE-WEISS-Temperatur eine Änderung der Steigung im Kurvenverlauf und nimmt ab $x \geq 1,375$ ab. Die Änderungen im Kurvenverlauf können auf die Perkolationsschwelle der AB-Wechselwirkung ($p_{\text{c,AB}} = 1,36$) zurückgeführt werden. Bei der Perkolationsschwelle der BB-Wechselwirkung ($p_{\text{c,BB}} = 0,4$) erfolgt keine signifikante Änderung im Kurvenverlauf.

Die Anpassung nach dem über die Molekularfeldtheorie entwickelten Ansatz gemäß der Gleichung

$$\frac{1}{X_{\text{mol}}} = \frac{T - \Theta}{C} - \frac{\xi}{T - \Theta_1} \quad (57)$$

erfolgt unter Vorgabe der CURIE-WEISS-Temperatur Θ_{CW} aus der CURIE-WEISS-Anpassung. Dies hat ein schlechteres Bestimmtheitsmaß zur Folge ($R^2 > 0,99$) als über eine Anpassung ohne Vorgaben ($R^2 > 0,999$), sorgt aber für eine mathematisch sinnvolle Beschreibung der Asymptoten. In Abb. 41 sind

die aus der Anpassung erhaltenen Parameter in Abhängigkeit vom Cobaltgehalt aufgeführt. Die Werte für die effektiven magnetischen Momente stimmen, da die CURIE-WEISS-Temperatur vorgegeben war, mit denen aus der CURIE-WEISS-Anpassung überein.

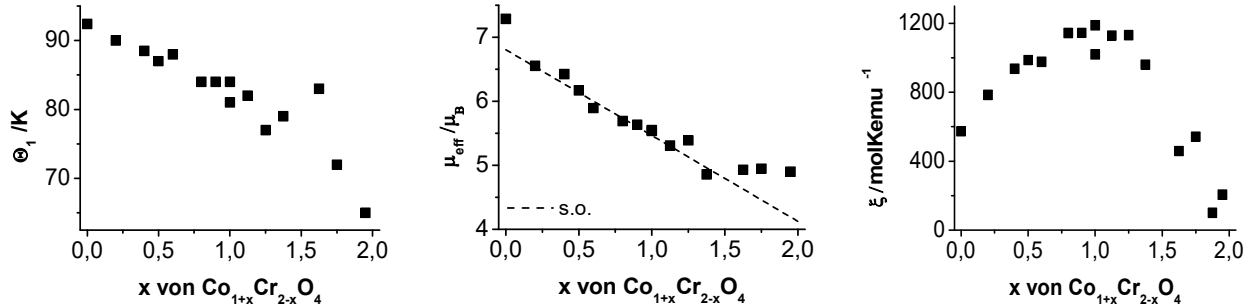


Abb. 41: Magnetische Parameter Θ_1 , μ_{eff} und ξ aus der Anpassung nach dem LOTGERING-Modell an die temperaturabhängige reziproke Suszeptibilität (>2 T) von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ in Abhängigkeit von x .

Der zweite Term von Gleichung 40 beschreibt den hyperbolischen Charakter der Kurve, der, wie zuvor schon rein phänomenologisch besprochen, mit zunehmenden Cobaltgehalt abnimmt. Θ_1 gibt dabei die zweite Asymptote der Anpassung vor. Mit zunehmendem Cobaltgehalt verschiebt sich die Asymptote, im Einklang mit der abnehmenden Krümmung, hin zu kleineren Temperaturen. Der Parameter ξ durchläuft ein Maximum, zunächst ansteigend bis $x = 1$ und ab einem $x > 1,25$ wieder abfallend im Bereich der Perkolationschwelle der AB-Wechselwirkung. Aus der Anpassung erfolgt unter Vorgabe des über den Spin-only-Wert ermittelten C_B die Berechnung der Austauschintegrale der verschiedenen magnetischen Wechselwirkungen zwischen und innerhalb der Untergitter des Spinells.

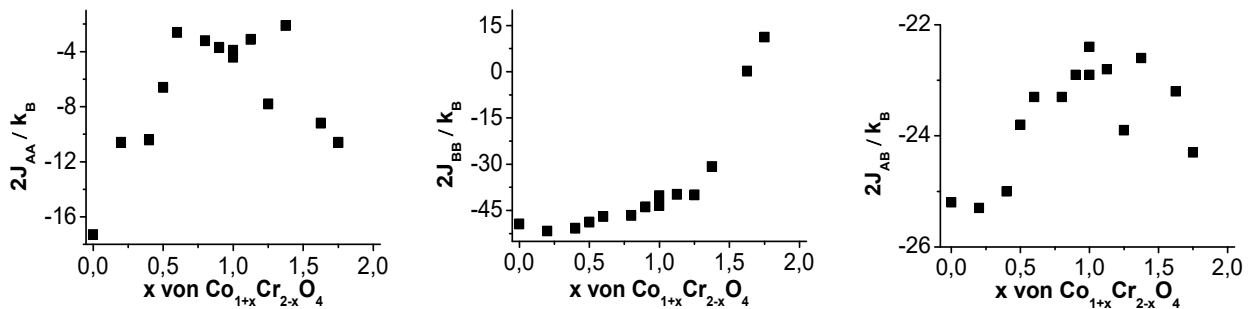
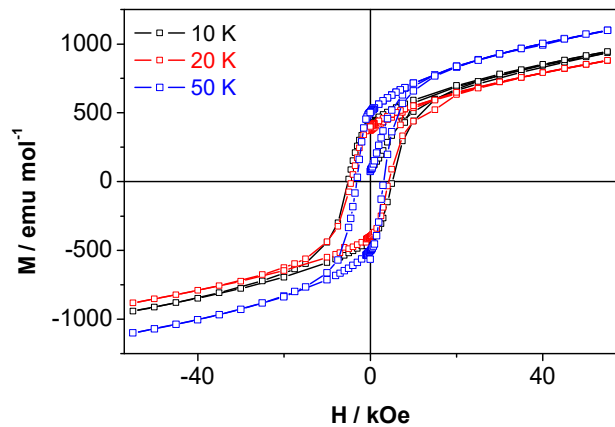


Abb. 42: Über LOTGERING-Modell erhaltene Austauschintegrale für die jeweiligen Wechselwirkungen zwischen und innerhalb der Untergitter des Spinells $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ in Abhängigkeit von x .

Obwohl auf dem A-Untergitter kein Austausch von magnetischen Ionen erfolgt, findet sich trotzdem eine Änderung des Austauschintegrals der AA-Wechselwirkung in Abhängigkeit von x . Dies kann an der Einbeziehung des B-Gitters in den Kopplungspfad liegen, das dort lokalisierte Ion sowie die damit veränderten Ionenabstände können Einfluss auf die Kopplungsstärke haben^[140]. Weiterhin erfolgt die Anpassung und Berechnung eines Austauschintegrals nicht entkoppelt von den anderen Austausch-

integralen, so dass Änderungen der anderen Wechselwirkungen zwischen und innerhalb der Untergitter des Spinells Einfluss auf das Austauschintegral haben. Allgemein kann man zur Erklärung die schon zuvor angebrachten Perkolationsschwellen der BB- und AB-Wechselwirkung für Umbruchspunkte im Verlauf der Austauschintegrale in Abhängigkeit von x heranziehen. So erfolgen mit zunehmendem Cobaltgehalt, übereinstimmend mit den Perkolationsschwellen der BB- bzw. der AB-Wechselwirkungen, bei $x = 0,5$ und $1,375$ Änderungen in der Entwicklung von J_{AA} . Klarer erkennbar ist die Änderung bei den J_{BB} - und J_{AB} -Austauschintegralen. Hier stagniert der Wert mit zunehmendem Cobaltgehalt zunächst bis $x = 0,5$, darüber erfolgt eine leichte Abnahme der Kopplungsstärke. Ab einer Zusammensetzung von $x = 1,375$ erfolgt für J_{AB} eine leichte Zunahme, für J_{BB} erfolgt eine Abnahme und auch ein Vorzeichenwechsel. Das für die AA-Wechselwirkung ermittelte Austauschintegral bei hohem Cobaltgehalt stimmt gut mit dem Wert aus der Literatur überein^[51]. Allgemein ist das magnetische Verhalten des Cobaltchromits, trotz der stärkeren Kopplung zwischen den B-Ionen, frustrationsbedingt von der AB-Wechselwirkung dominiert.

Es wurden feldabhängige Messungen durchgeführt, um Informationen zu Koerzitivfeldstärke, Remanenz und Sättigungsmagnetisierung zu erhalten. In Abb. 43 sind Hysteresekurven von Cobaltchromit ($x = 0$) bei drei unterschiedlichen Temperaturen gezeigt. Die Messtemperaturen liegen jeweils unterhalb der Ordnungstemperatur T_C , T_S bzw. T_L . Signifikante Unterschiede zwischen den Hysteresen, welche durch eine eingetretene Ordnung hervorgerufen werden könnten, sind nicht zu erkennen.



Tab. 10: Koerzitivfeldstärke H_C , Remanenz B_R und Sättigungsmagnetisierung von CoCr_2O_4 bei 10, 20 und 50 K.

T / K	H_C / kOe	B_R / emumol ⁻¹	M_S / emumol ⁻¹
10	5,17	422	542
20	4,3	399	506
50	3,1	500	662

Abb. 43: Hysteresekurven von CoCr_2O_4 (800 °C, 26 d) bei 10, 20 und 50 K aus feldabhängigen Magnetisierungsmessungen.

Mit Temperaturverringering erfolgt ein leichter Rückgang der Koerzitivfeldstärke einhergehend mit einer leichten Zunahme der Remanenz. Bei allen drei Kurven liegt auch bei hohen Feldern noch eine Steigung im Kurvenverlauf vor, die Sättigung der Magnetisierung wird also nicht vollständig erreicht.

Laut Literaturangaben wird diese auch bei einem Feld von 140 kOe noch nicht erreicht^[56].

In Abb. 44 sind Hysteresekurven bei 10 K von Cobaltchromitspinellen mit unterschiedlichem Cobaltgehalt abgebildet.

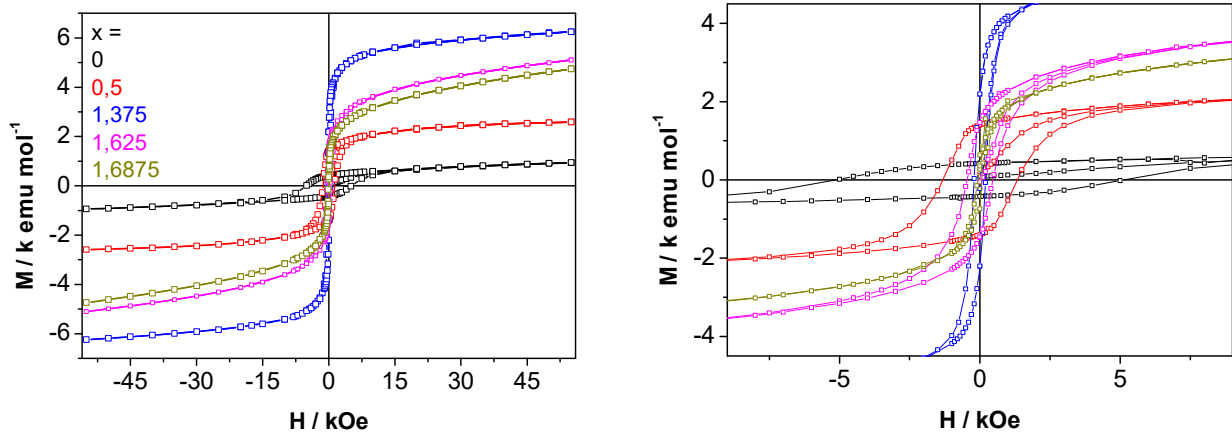


Abb. 44: Links: Feldabhängige Magnetisierung bei 10 K von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ mit unterschiedlichen Cobaltgehalten ($x = 0-1,6875$), rechts vergrößerte Darstellung der Hysteresekurven.

Tab. 11: Koerzitivfeldstärke H_c , Remanenz B_R und Sättigungsmagnetisierung von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ in Abhängigkeit von x bei 10 K.

x	H_c / kOe	B_R / emumol^{-1}	M_s / emumol^{-1}
0	5,17	422	542
0,5	1,33	1405	2161
1,375	0,46	2189	5446
1,625	0,21	1459	3606
1,6875	0,07	630	3109

Mit zunehmenden Cobaltgehalt erfolgt eine Verringerung der Koerzitivfeldstärke. Ansteigend mit dem Cobaltgehalt erhöht sich die Sättigungsmagnetisierung sowie die Remanenz bis zu einem x von 1,375, darüber nehmen diese wieder ab. Auch hier besteht die zuvor schon diskutierte Korrelation mit der Perkolationsschwelle der AB-Wechselwirkung bei einem x von 1,36.

5.1.7 Zusammenfassung der Eigenschaften der Volumenphasen $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0-2$)

Über den Syntheseweg nach PECHINI ließen sich erfolgreich die Volumenphasen der Cobaltchromitspinelle über den kompletten Mischphasenbereich von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0-2$) herstellen. Die Phasenreinheit, das $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ -Stoffmengenverhältnis sowie die Kristallinität des Volumenmaterials konnte mittels XRD, IR-Spektroskopie, EDX und Pyknometrie nachgewiesen werden. Mittels SQUID-

Magnetometrie wurden die magnetischen Kenndaten, die CURIE-Temperatur T_C , die spiralmagnetische Ordnung T_s , der inkommensurable zu kommensurable Übergang T_L , die CURIE-WEISS-Temperatur Θ_{CW} und das effektive magnetische Moment μ_{eff} bestimmt. Die Werte für den Spinell $CoCr_2O_4$ stimmen gut mit den literaturbekannten Daten überein. Über einen molekularefeldtheoretischen Ansatz wurden die Austauschintegrale der magnetischen Wechselwirkungen berechnet. Die ermittelten Werte von $CoCr_2O_4$ entsprechen denen von theoretischen Berechnungen sowie vergleichbaren Messungen. Weiterhin wurden erstmals die magnetischen Kenndaten und Austauschintegrale für einzelne Phasen des gesamten Mischphasenbereichs von $Co_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ ($x = 0-2$) bestimmt. Bedingt durch die magnetische Verdünnung von Cr^{3+} mit $Co^{3+}(ls)$ erfolgen systematische Veränderungen der magnetischen Eigenschaften der Cobaltchromitspinelle. Die CURIE-Temperatur und das effektive magnetische Moment nehmen ab und die CURIE-WEISS-Temperatur zu. Die spiralmagnetische Ordnung und damit auch der inkommensurable zu kommensurable sind schon bei kleinen zusätzlichen Cobaltgehalten ($x < 0,5$) nicht mehr detektierbar. Auffällige Änderungen im Verlauf der Eigenschaften liegen bei $x = 0,5$ und $1,375$ von $Co_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ vor und können mit den Perkolationsschwellen p_c $0,4$ und $1,36$ für die magnetische BB- und AB-Wechselwirkung von kubischen Spinellen korreliert werden.

5.2 Nanokristallines $Co_{1+x}Cr_{2-x}O_4$

In diesem Kapitel werden die partikelgrößenabhängigen Eigenschaften von Cobaltchromit im Größenbereich von 3-40 nm vorgestellt. Zur Darstellung der Nanopartikel wurden zwei verschiedene Synthesestrategien verwendet. Zum einen erfolgte ein *bottom-up* Ansatz über eine Sol-Gel-Route, zum anderen wurden die Partikel über einen *top-down* Ansatz mittels tribomechanischer Nachbehandlung der Volumenphase hergestellt. Anschließend werden die Eigenschaftsänderungen der Partikel bedingt durch Syntheseroute, Partikelgröße, Reinheit sowie Zusammensetzung des Spinells analysiert und kommentiert.

5.2.1 Sol-Gel-Route

Der *bottom-up* Ansatz zur Darstellung von $Co_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ erfolgte über die Sol-Gel-Route nach PECHINI. Ausgehend von Cobalt- und Chromnitratsalzen sowie Citronensäure als Matrix wurde ein Präkursor hergestellt, der dann pyrolytisch in nanopartikuläres Cobaltchromit überführt wurde. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf dem Spinell der Zielzusammensetzung $CoCr_2O_4$. Eingegangen wird zunächst

auf den Pyrolyseverlauf und die Bildung der Spinellphase. Anschließend werden die Eigenschaften der Partikel in Abhängigkeit der mittleren Größe charakterisiert. Mittels XRD, IR-Spektroskopie, Pyknometrie und ICP-MS werden die strukturellen Eigenschaften sowie die Reinheit der Partikel analysiert. Es erfolgt eine tiefer gehende Charakterisierung der mikrostrukturellen Eigenschaften auf Grundlage von Sorptionsanalysen und elektronenmikroskopischen Messungen. Von den hinsichtlich ihrer mikrostrukturellen Eigenschaften ausführlich charakterisierten Partikel werden dann mittels SQUID-Magnetometrie die größenabhängigen magnetischen Eigenschaftsänderungen ermittelt. Dabei erfolgt die Betrachtung der magnetischen Kenndaten wie Ordnungstemperaturen, des effektiven magnetischen Moments und der CURIE-WEISS-Temperatur. Weiterhin wird auf die Änderungen der Austauschintegrale der magnetischen Wechselwirkungen sowie auf partikelgrößenbedingte magnetische Effekte, wie Superparamagnetismus eingegangen.

5.2.1.1 Pyrolyse des Präkursors

Diskutiert wird zunächst die Pyrolyse des Spinells mit der Zielzusammensetzung CoCr_2O_4 . In Abb. 45 links ist der Massenverlust in Abhängigkeit der Zeit bei einer Pyrolysetemperatur von 270 bzw. 300 °C abgebildet. Massenkonzanz wird bei 300 °C nach 2 h und bei 270 °C nach 3-4 h erhalten. Die verbleibende Restmasse liegt bei 13 bzw. 14%.

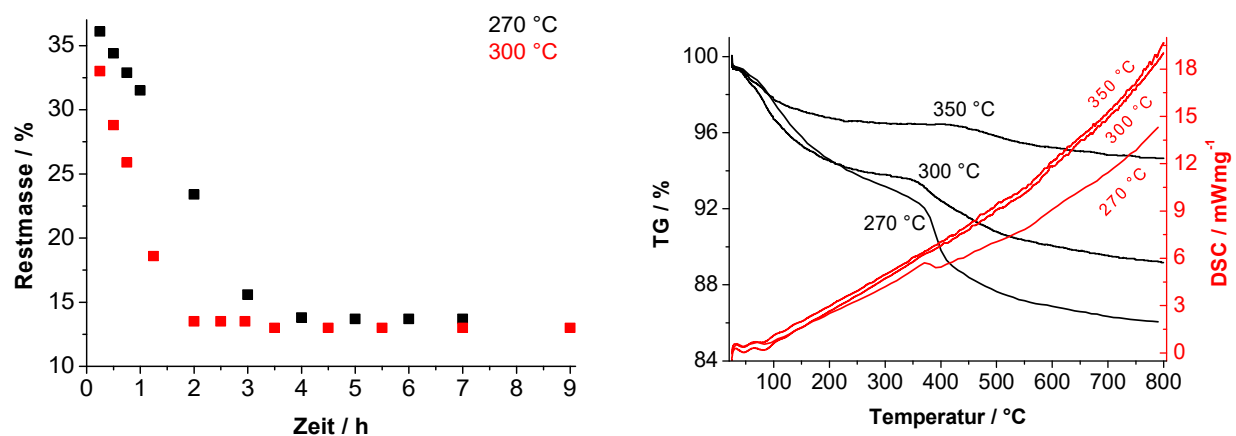


Abb. 45: Links: Verbleibende Restmasse in Abhängigkeit der Zeit bei der Pyrolyse des Citratpräkursor bei 300 bzw. 270 °C. Rechts: Thermogramm des für 6 h bei 270, 300 und 350 °C pyrolysierten Citratpräkursors zur Bildung von nc- CoCr_2O_4 .

Wie in Graph 45 rechts anhand von thermogravimetrischen Messungen gezeigt ist, sind Partikel, welche über 6 h lange Pyrolyse bei 270, 300 und 350 °C erhalten wurden, noch nicht exzessmassenfrei. Partikel, welche bei 300 °C pyrolysiert wurden, weisen einen Massenverlust von 11% auf, welcher, da

bis 800 °C keine Zersetzung des Spinells erfolgt, auf Exzessmaterial zurück geführt wird. 5% Verlust erfolgen bis zu einer Temperatur von 150 °C, bis zu der erfahrungsgemäß Desorption von oberflächen-adsorbiertem Wasser erfolgt. Pyrolyse bei einer Temperatur von 350 °C führt zu einer deutlich geringeren Exzessmasse von 4%, 2% werden auf adsorbiertes Wasser zurückgeführt. Wird bei einer geringeren Temperatur von 270 °C pyrolysiert, findet man 14% Exzessmaterial, wobei 5% Massenverlust auf adsorbiertes Wasser zurückgeführt werden können. Die DSC-Kurve weist bei 375 °C einen exothermen Vorgang auf, der auf die Kristallisation der amorphen Restmasse schließen lässt^[144]. Bei einer höheren Temperatur werden im Allgemeinen größere Partikel erhalten (Kap. 5.4). Um möglichst kleine Partikel mit hoher Kristallinität und wenig Exzessmasse von CoCr_2O_4 zu erhalten, wurde die Pyrolyse im weiteren Verlauf bei 300 °C über eine Dauer von 6 h durchgeführt. In Abb. 46 ist die Entwicklung der Kristallinität des Cobaltchromits während der Pyrolyse bei 300 °C anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen und IR-Spektren veranschaulicht.

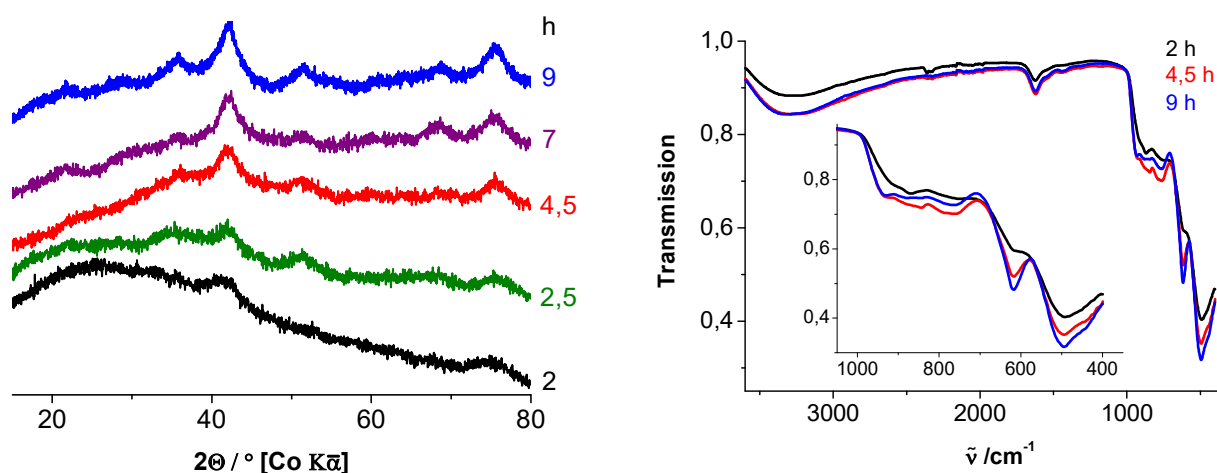


Abb. 46: Entwicklung der Röntgenpulverdiffraktogramme (links) und der IR-Spektren (rechts) in Abhängigkeit der Pyrolysedauer des Citratpräkursors bei 300 °C zur Bildung von $\text{nc-CoCr}_2\text{O}_4$.

Anhand der zwei intensitätsstärksten Reflexe (113, 044) im Röntgenpulverdiffraktogramm lassen sich Hinweise für die Bildung der Spinellstruktur nach 2 h detektieren. Mit längerer Pyrolysedauer treten auch die übrigen Reflexe des Spinells hervor, welche aufgrund der kleinen Partikelgröße oder noch schlechten Kristallinität sehr breit sein können und sich somit kaum vom Untergrund abheben. Nach der Pyrolyse über 6 h bei 300 °C erhält man ca. 3 nm große Partikel, welche auch bei längerer thermischer Behandlung bei 300 °C im Röntgenpulverdiffraktogramm keine Anzeichen für Wachstum aufweisen. Eine Pyrolysedauer von 6 h bei 300 °C ist ausreichend, um Cobaltchromitpartikel dieser Größe zu erhalten. Im IR-Spektrum ist, wie auch schon im Diffraktogramm, nach zweistündiger

Pyrolyse keine vollständig gebildete Struktur zu erkennen. Die typische Bande des Spinells bei 600 cm^{-1} tritt nach einer Pyrolysedauer von 4,5 h auf. Mit längerer thermischer Behandlung bei 300 °C erfolgen qualitativ keine Änderungen mehr im IR-Spektrum. Neben den beiden Banden des Spinells bei 600 und 490 cm^{-1} sind noch drei weitere Banden im Bereich von $730\text{--}930\text{ cm}^{-1}$ zu sehen, welche durch Cr^{+6} hervorgerufen werden^[145] und darauf hindeuten, dass nicht der Spinell der gewünschten Zusammensetzung erhalten wird (siehe Kap. 5.2.1.5). Die Banden bei ~ 1600 und $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ sind auf oberflächenadsorbiertes Wasser zurückzuführen^[146].

Bei der Pyrolyse von Präkursoren, welche zu $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ mit höherem Cobaltanteil führen, liegen andere Verhaltensweisen als für den Präkursor des Spinells mit $x = 0$ (Abb. 47) vor.

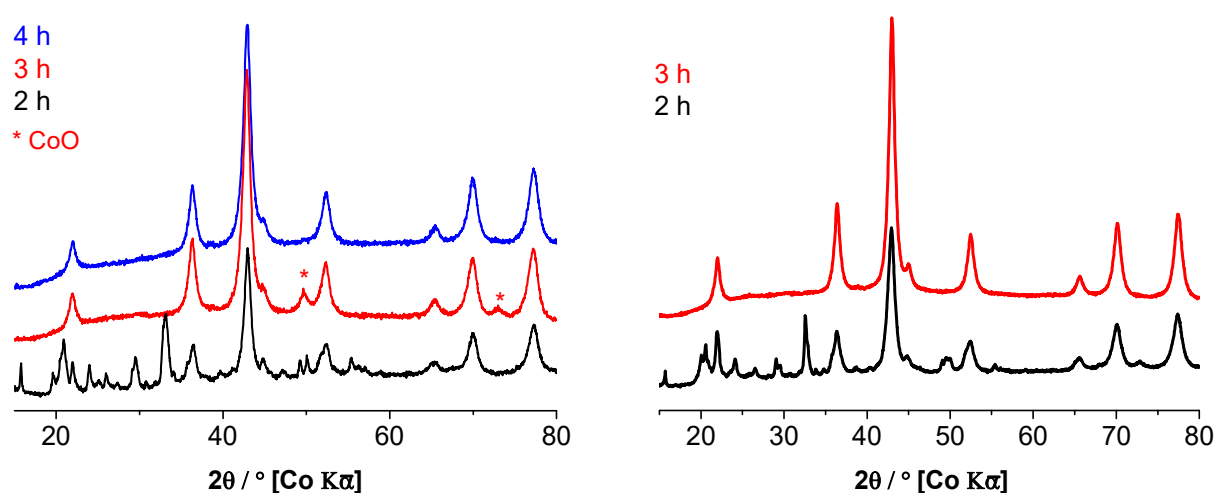


Abb. 47: Entwicklung der Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Co}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ (links) und Co_3O_4 (rechts) in Abhängigkeit der Dauer der Pyrolyse bei 300 °C .

Bei kurzen Pyrolysezeiten bilden sich bei Präkursoren mit hohem Cobaltgehalt Nebenphasen aus. Die Nebenphasen, welche sowohl bei $\text{Co}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ als auch bei Co_3O_4 nach 2 h Pyrolyse bei 300 °C gefunden wurden, ließen sich keiner bekannten Phase zuordnen. Nach drei Stunden thermischer Behandlung gibt es im Diffraktogramm von Co_3O_4 keine Anzeichen mehr für eine Nebenphase. Zusätzlich auftretende Reflexe im Diffraktogramm von $\text{Co}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ können CoO^* zugeordnet werden, welche nach einer Pyrolysedauer von 4 h bei 300 °C nicht mehr detektierbar sind. Weiterhin liegt die aus der Pyrolyse erhaltene mittlere Partikelgröße mit 8 nm deutlich höher als bei CoCr_2O_4 mit 3 nm . Mit zunehmendem Cobaltgehalt des Spinells steigt auch die Partikelgröße. Die Erhöhung der Partikelgröße nach Pyrolyse ist in Abb. 48 an der Entwicklung der Röntgenpulverdiffraktogramme mit zunehmenden Cobaltgehalt von Cobaltchromit bei gleicher Pyrolysedauer dargestellt.

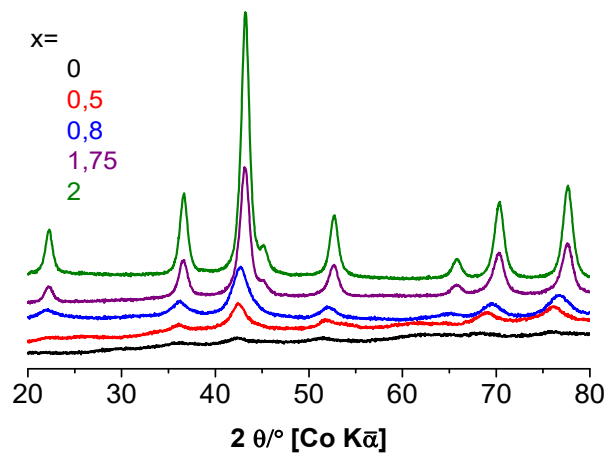


Abb. 48: Röntgenpulverdiffraktogramme von nc-Cobaltchromit mit unterschiedlichem Cobaltgehalt nach 6 h Pyrolyse bei 300 °C.

Mit steigendem Cobaltgehalt werden die Reflexe intensiver und besitzen eine geringere Halbwertsbreite. Ein höherer Anteil an Cobalt führt zur schnelleren Bildung der Spinellphase. Chromoxid besitzt allgemein die Tendenz bei $T < 300\text{ °C}$ amorph anzufallen und erst bei höheren Temperaturen zu kristallisieren^[147, 148, 149]. Es ist wahrscheinlich, dass dies der Grund für die zunehmende Partikelgröße des Spinells mit steigendem Cobaltgehalt ist.

5.2.1.2 Strukturelle Eigenschaften von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0\text{-}2$)

Wie zuvor die Volumenphasen, wurden die nanokristallinen Proben mittels XRD auf ihre strukturellen Eigenschaften hin untersucht. Abb. 49 zeigt beispielhafte eine RIETVELD-Verfeinerung an das Diffraktogramm von Cobaltchromitpartikeln mit einer Größe von 6 nm.

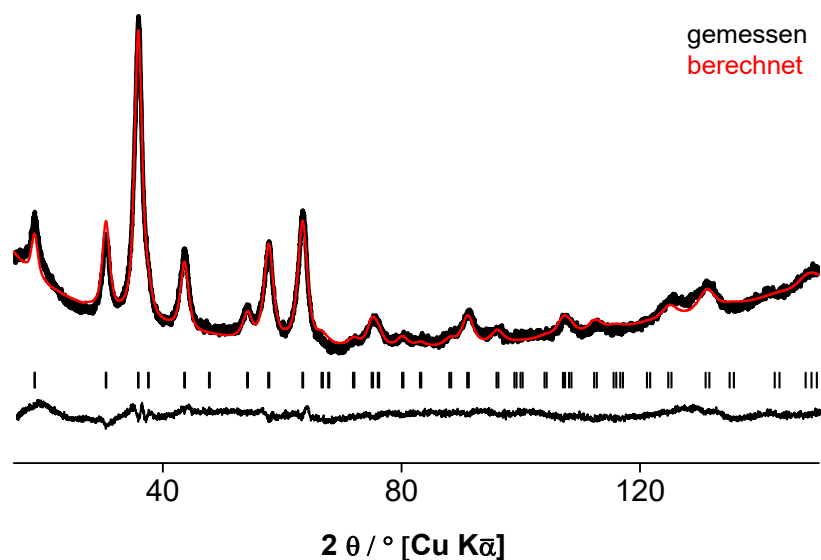


Abb. 49: Röntgenpulverdiffraktogramm von nc-CoCr₂O₄ (6 nm, T = 400 °C, t = 2 h) mit RIETVELD-Anpassung (rot) und zugehörigem Differenzplot (schwarz), dazwischen Kennzeichnung der BRAGG-Orte (Striche). $a = 8,293(1) \text{ \AA}$, $R_{\text{WP}} = 0,92\%$.

Mit einem R_{WP} von 0,92% zeigt sich eine gute Anpassung, der Gitterparameter liegt mit $8,293(1) \text{ \AA}$ jedoch unterhalb des Erwartungswertes^[30] von $8,333(1) \text{ \AA}$. In Abb. 50 ist die Entwicklung der Röntgenpulverdiffraktogramme von Cobaltchromit in Abhängigkeit der Partikelgröße abgebildet.

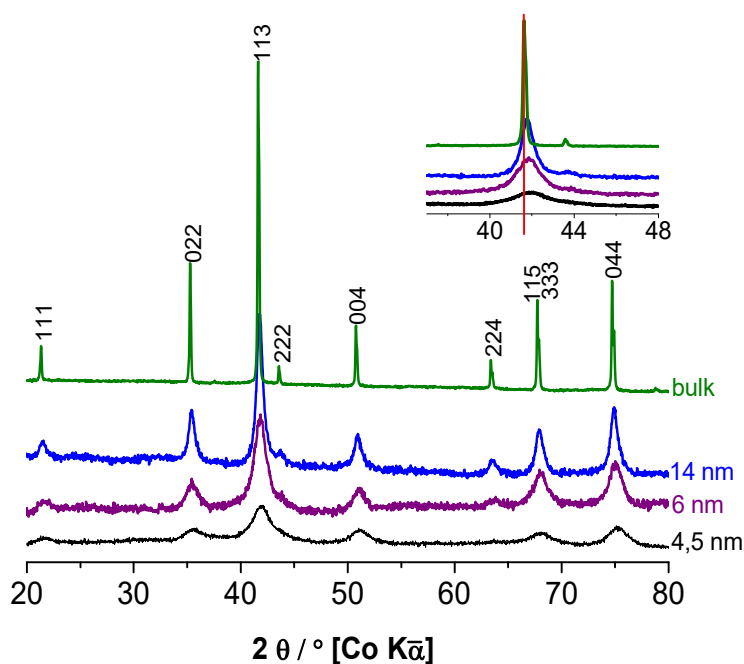


Abb. 50: Entwicklung der mittleren Partikelgröße von CoCr_2O_4 anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen, vergrößert dargestellt: Reflex (113).

Die Gitterparameter wurden über eine RIETVELD-Anpassung bestimmt. Bei sehr kleinen Partikeln wurde zur Fixierung des Nullpunkts Silicium als interner Standard verwendet. Die mittlere Partikelgröße wurde aus der Reflexhalbwertsbreite nach der SCHERRER-Gleichung ermittelt. Es liegt stets eine röntgenographisch reine Spinellphase vor. Anhand des Reflexes (113), erkennt man die Reflexverschiebung mit abnehmender Partikelgröße zu größeren Winkel. Dies führt zu einem Gitterparameter (Tab. 12), welcher mit abnehmender Partikelgröße kleiner wird. Mit zunehmendem Cobaltgehalt des Spinells erfolgt eine Verringerung der größenabhängigen Gitterparameteränderung. Eine ausführlichere Betrachtung des Einflusses der Partikelgröße auf den Gitterparameter erfolgt in Kap. 5.2.1.3.

Generell werden bei der Verfeinerung der nanokristallinen Phasen gute R-Werte erhalten. Jedoch liegt der GOF-Wert oftmals deutlich unterhalb von eins, was für keine optimale Anpassung der einzelnen Parameter spricht. Dies kann an stark miteinander korrelierenden gleichzeitig verfeinerten Parametern liegen, aber auch mit dem schlechteren Rausch-zu-Signal-Verhältnis bei nanokristallinen Materialien zusammenhängen. Da eine starke Korrelation zwischen dem Auslenkungsparameter und der Besetzung vorliegt, welche bei einer Verfeinerung der Werte zu physikalisch nicht sinnvollen Werten führt, wurde der Besetzungsgrad fixiert. Aus den über die Verfeinerung erhaltenen Strukturdaten lassen sich trotz des niedrigen GOF-Wertes Trends ableiten. Die Trends sind unabhängig von der vorgegebenen

Zusammensetzung des Cobaltchromits bei Verkleinerung der Partikelgröße zu erkennen.

Tab. 12: Strukturdaten der RIETVELD-Anpassungen an Röntgenpulverdiffraktogramme von Cobaltchromit mit unterschiedlicher Partikelgröße für drei verschiedene vorgegebene $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ -Stoffmengenverhältnisse.

x	d /nm	a /Å	x_{O}	$B_{\text{Co}}/\text{Å}^2$	$B_{\text{Cr/Co}_2}/\text{Å}^2$	$B_{\text{O}}/\text{Å}^2$	$d_{\text{Co-O}}/\text{pm}$	$d_{\text{Cr/Co}_2\text{-O}}/\text{pm}$	$R_{\text{WP}}/\%$	GOF	$R_{\text{B}}/\%$
0	3,1	8,261(2)	0,2348(5)	4,56(2)	1,78(2)	0,5	200,6(4)	194,8(4)	0,586	0,641	0,36
	6,2	8,312(7)	0,2353(3)	1,86(1)	1,111(8)	0,5(1)	201,2(2)	196,3(2)	0,787	0,271	0,371
	7,4	8,3169(7)	0,2399(3)	2,125(9)	0,871(6)	2,02(8)	194,7(2)	199,8(2)	0,832	0,305	0,299
	10,8	8,3234(4)	0,2367(3)	2,504(8)	2,015(7)	3,10(9)	199,3(2)	197,7(2)	0,841	0,345	0,434
	15,2	8,3258(3)	0,2396(3)	1,879(7)	1,634(6)	2,42(7)	195,3(2)	199,9(2)	0,0861	0,294	0,557
	23	8,3287(2)	0,2365(3)	2,557(7)	2,320(6)	2,93(8)	199,9(2)	197,6(2)	1,117	0,54	1,467
	bulk	8,33338(6)	0,2409(3)	1,434(7)	1,095(5)	2,65(8)	193,5(3)	201,1(3)	1,705	1,951	2,147
0,5	5,4	8,236(1)	0,2357(3)	2,55(1)	0,99(1)	0,5(1)	198,7(3)	194,9(3)	0,667	0,238	0,237
	12,6	8,2667(3)	0,2385(2)	2,050(7)	1,453(5)	1,95(6)	195,5(2)	197,6(2)	0,742	0,296	0,365
	21	8,2704(2)	0,2390(2)	1,566(7)	1,213(5)	2,37(7)	194,8(2)	198,1(2)	0,931	0,511	0,683
	bulk	8,2734(1)	0,2413(2)	1,207(6)	0,994(5)	2,91(7)	191,7(2)	199,9(2)	1,438	1,759	1,598
1,25	4,8	8,1671(8)	0,2351(2)	2,926(9)	0,617(8)	0,70(7)	197,9(2)	192,8(2)	0,671	0,307	0,18
	14,7	8,1757(3)	0,2380(2)	2,212(7)	1,887(5)	2,71(7)	194,0(2)	195,1(2)	1,041	0,702	0,77
	22	8,1767(2)	0,2389(2)	2,159(5)	1,932(4)	2,95(5)	192,8(1)	195,7(1)	0,991	0,655	0,82
	bulk	8,17910(7)	0,2398(2)	0,589(5)	0,738(4)	2,10(6)	191,5(2)	196,5(2)	2,018	2,976	2,638

Der Lageparameter x des Sauerstoffs wird mit abnehmender Partikelgröße kleiner. Dies schlägt sich in den M-O-Abständen nieder. Mit abnehmender Partikelgröße wird der Co^{2+} -O-Abstand größer und der $\text{Cr}^{3+}/\text{Co}^{3+}$ -O-Abstand kleiner. Ausgehend von der Annahme, dass mit abnehmender Partikelgröße der Cobaltgehalt des erhaltenen Spinells zunimmt, ist dieser Trend in Übereinstimmung mit dem in Kap. 5.1.1 berichteten Verlauf bei der Änderung der Zusammensetzung von Cobaltchromit. Die Auslenkungsparameter werden, mit Ausnahme des B-Wertes für Sauerstoff, für nanokristalline Phasen mit abnehmender Partikelgröße tendenziell höher. Der B-Wert gibt die mittlere Abweichung eines Atoms von seiner Gleichgewichtsposition wieder. Ein erhöhter Wert kann unter anderem durch eine erhöhte Unordnung im Material, z.B. durch Fehlstellen und Fehlbesetzungen, verursacht werden.

5.2.1.3 Gitterparameteränderung in Abhängigkeit von der Partikelgröße

Der Gitterparameter a nimmt mit kleiner werdender mittlerer Partikelgröße deutlich ab (Abb. 51, rechts). Es ist nicht ungewöhnlich, dass bei Nanopartikeln eine größenabhängige Änderung des Gitterparameters erfolgt. Berichtet wird sowohl eine Expansion als auch Kontraktion des Gitters. Erste Berichte zu einem Einfluss der Partikelgröße auf den Gitterparameter stammen aus den 30ern von Elektronendiffraktionsdaten an Alkalimetallhaliden^[150]. Für oxidische Materialien wird gewöhnlich eine

anisotrope Expansion des Gitters mit Abnahme der Partikelgröße beobachtet, die durch Gitterfehler bedingt wird^[151, 152]. Die hier gemachten Beobachtungen einer auffällig starken Gitterkontraktion mit abnehmender Partikelgröße sind dazu konträr und scheinen eine andere Ursache zu haben.

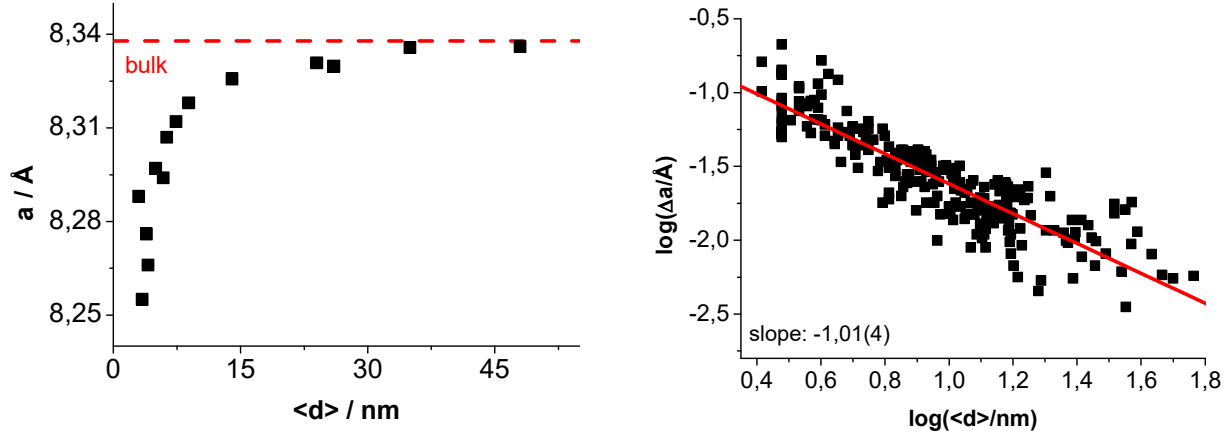


Abb. 51: Links: Entwicklung des Gitterparameters von nc-CoCr₂O₄ in Abhängigkeit der mittleren Partikelgröße. Rechts: Doppellogarithmische Auftragung der Differenz des Gitterparameters zur Volumenphase gegen die mittlere Partikelgröße von nc-CoCr₂O₄, mit linearer Anpassung.

Die in Kap. 5.1.1 berichtete Änderung des Gitterparameters der Volumenphasen in Abhängigkeit des Cobaltgehalts nach VEGARD führt zu einer Abnahme des Gitterparameters mit Zunahme des Cobaltgehalts. Die Ausbildung eines chromdefizitären Spinells mit abnehmender Partikelgröße würde die Gitterkontraktion erklären. Da jedoch röntgenographisch phasenrein der Spinell vorliegt, müssen noch amorphe chromreiche Nebenphasen vorliegen, welche die Abweichung der Spinellphase vom vorgegebenen $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ -Stoffmengenverhältnis 1:2 erklären. Wie im nachfolgenden Abschnitt aufgeführt, ist dies auch der Fall. Abb. 51 links zeigt die doppellogarithmische Auftragung der Differenz des Gitterparameters zur Volumenphase von 250 Präparaten gegen die mittlere Partikelgröße. Eine lineare Anpassung liefert eine Steigung von -1,01(4) und folgt damit der gleichen Abhängigkeit wie die spezifische Oberfläche S

$$S = \frac{A}{m} = \frac{A}{V} \cdot \frac{1}{\rho} \propto \frac{1}{d} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (58)$$

S : Spezifische Oberfläche; A : Fläche; m : Masse; V : Volumen; ρ : Dichte

von der Partikelgröße. Die Gitterkontraktion skaliert damit nach dem fundamentalen Skalengesetz der Nanowissenschaften^[64, 65].

Ebenfalls eine Steigung von ~ 1 wurde für CeO₂-Nanopartikel berichtet^[153], jedoch nicht zur spezifischen Oberfläche in Bezug gesetzt.

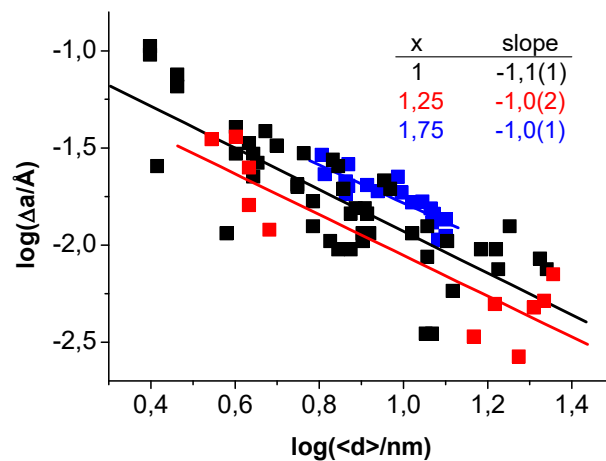


Abb. 52: Doppeltlogarithmische Auftragung der Differenz des Gitterparameters zur Volumenphase gegen die mittlere Partikelgröße von nc-Cobaltchromit unterschiedlicher Zusammensetzung mit linearer Anpassung.

Der größenabhängige Verlauf der Gitterparameter bei verschiedenen Zusammensetzungen des Cobaltchromitspinells (Abb. 52) weist ebenfalls eine Steigung von ca. -1 auf und korreliert damit mit der spezifischen Oberfläche. Trotz der, durch den geringeren Chromanteil bei cobaltreichen Phasen bedingten, kleineren Differenz des Gitterparameters der nanokristallinen Phasen zur Volumenphase bleibt die Steigung bei allen Zusammensetzungen konstant. Die Änderung des Gitterparameters in Abhängigkeit der Partikelgröße folgt demnach, unabhängig von dem vorgegebenen $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ -Stoffmengenverhältnis, dem allgemeinen Skalengesetz in den Nanowissenschaften^[64, 65].

5.2.1.4 Strukturverformung in Abhängigkeit von der Partikelgröße

Aus einer zunehmenden Anzahl an Strukturdefekten, zu der es bei Nanopartikeln aufgrund der im Vergleich zum Volumen erhöhten Oberfläche häufig kommt, kann in einer erhöhten Gitterverformung resultieren. Diese wurde anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme mit zwei unterschiedlichen Methoden, der WILLIAMSON-HALL-Methode und einer modifizierten SCHERRER-Gleichung, ermittelt. Für die WILLIAMSON-HALL-Methode wurden die Daten der Volumenphase $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ als Referenz gewählt, wobei sich das x nach VEGARD aus dem Gitterparameter der nanokristallinen Phase ergibt. In Abb. 53 sind die ermittelten Werte für die Gitterverformung in Abhängigkeit der Partikelgröße von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ dargestellt.

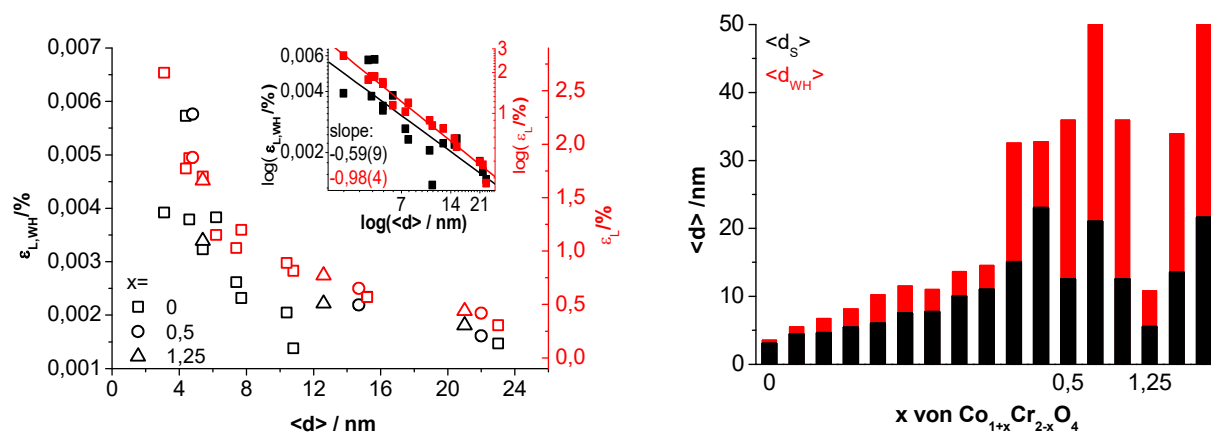


Abb. 53: Links: Gitterverformung von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ bei einem x von 0; 0,5 und 1,25 in Abhängigkeit der Partikelgröße. Erhalten über eine modifizierte SCHERRER-Gleichung (rot) und eine WILLIAMSON-HALL-Auflösung (schwarz). Eingefügt ist die doppellogarithmische Auftragung der Gitterverformung von Cobaltchromit nach WILLIAMSON-HALL (schwarz) und SCHERRER (rot). Rechts: Vergleich zwischen der mittleren Partikelgröße nach SCHERRER ($\langle d_S \rangle$, schwarz) und der nach WILLIAMSON-HALL ($\langle d_{WH} \rangle$, rot).

Mit abnehmender Partikelgröße nimmt die Gitterverformung zu. Dabei verläuft die Tendenz der Entwicklung bei beiden Methoden in die gleiche Richtung. Ein Einfluss durch das $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ -Stoffmengenverhältnis des Cobaltchromitspinells ist dabei nicht zu erkennen. Die erhaltenen Werte liegen in der Größenordnung derer, die für den nanokristallinen Zinkchromitspinell erhalten wurden (Kap. 5.3.1), sind jedoch geringer als berichtete $3,5(1) \cdot 10^{-3}$ bei 12(2) nm für über eine Polymerroute synthetisierte $\text{nc-CoCr}_2\text{O}_4$ -Partikel^[71]. Aus einer doppellogarithmischen Auftragung der Gitterverformung gegen die Partikelgröße wird für die SCHERRER-Methode eine Steigung von -0,98(4) bestimmt und weist damit einen Bezug zu spezifischen Oberfläche auf (Gleichung 58). Die WILLIAMSON-HALL-Methode mit einer Steigung von -0,59(9) besitzt diesen direkten Bezug zur spezifischen Oberfläche nicht.

Die nach WILLIAMSON-HALL bestimmte Partikelgröße weicht bei Größen < 10 nm meist nur geringfügig von der nach SCHERRER bestimmten ab. Partikel > 10 nm weisen eine deutliche Differenz zwischen den über die beiden Methoden bestimmten Partikelgrößen auf und gehen im Fall von WILLIAMSON-HALL teils über den Größenbereich hinaus, welcher aus Röntgenpulverdiffraktogrammen bestimmt werden kann. Dies ist konträr zu der eigentlichen Erwartung, dass die Differenz mit abnehmender Gitterverformung kleiner wird. Da die über die SCHERRER-Gleichung bestimmten Partikelgrößen gut mit dem mittleren Partikeldurchmesser aus elektronenmikroskopischen Messungen übereinstimmen (Kap. 5.2.1.9), werden im weiteren Verlauf die darüber bestimmten Partikelgrößen verwendet.

5.2.1.5 Chemische Zusammensetzung der nanokristallinen Cobaltchromitpartikel

Die nanokristallinen Cobaltchromitpartikel haben laut EDX-Untersuchungen das durch Einwaage vorgegebene $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ -Stoffmengenverhältnis, der Gitterparameter der Partikel spricht jedoch für einen höheren Cobaltgehalt im Spinell. Bei Lösungsversuchen konnte eine wasserlösliche Nebenphase von den nicht wasserlöslichen Spinellpartikeln abgetrennt werden (Abb. 54).

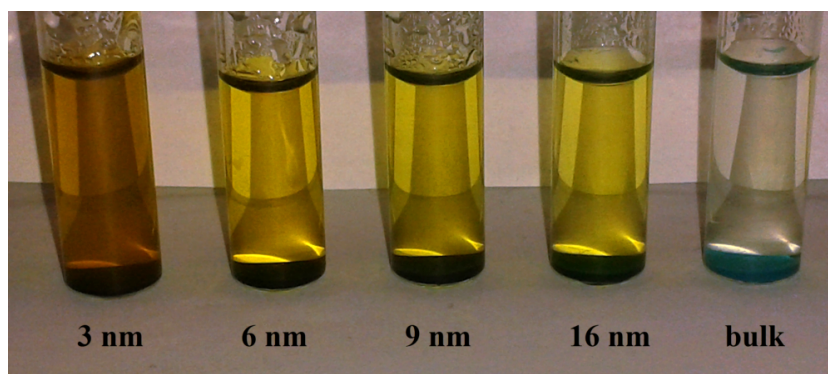


Abb. 54: Mit Wasser extrahierte Nebenphase aus nanokristallinem CoCr_2O_4 verschiedener Partikelgröße.

Die herausgelöste Nebenphase und die nach dem Waschen zurückgebliebenen Partikel wurden mittels IR-Spektroskopie, ICP-MS, EDX und XRD untersucht. Die intensive Gelbfärbung der Lösung deutet auf das Vorliegen von Cr^{+6} hin, was sich chemisch durch Umsetzen zu Chromperoxid bestätigen ließ. Für eine quantitative Untersuchung der Nebenphase wurden 100 mg nc-Cobaltchromit mit 50 mL Wasser gewaschen und Rückstand sowie Filtrat charakterisiert.

Tab. 13: $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ -Stoffmengenverhältnis aus ICP-MS Messungen von den aus Cobaltchromit herausgelösten Nebenphasen.

$\langle d \rangle / \text{nm}$	$x_{\text{Co+Cr}} / \text{mgmL}^{-1}$	$n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$
3	0,1904	0,80
5,5	0,0478	0,43
8	0,026	0,27
10,5	0,0186	0,11

Nach ICP-MS-Untersuchungen liegen in der wasserlöslichen Nebenphase Cobalt und Chrom vor. Wie zu erwarten ist, nimmt der Gesamtanteil an löslicher Nebenphase mit Abnahme der Partikelgröße zu. Ebenfalls wird das $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ -Stoffmengenverhältnis der gelösten Nebenphase kleiner mit abnehmender Partikelgröße. EDX-Untersuchungen am Rückstand des eingedampften Filtrats der Waschung der 3 nm großen Cobaltchromitpartikel bestätigten das Vorliegen von Cobalt und Chrom in der wasserlöslichen Nebenphase. Das $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ -Stoffmengenverhältnis von 0,96 weicht jedoch von den ICP-MS-Daten ab. Das Auffinden von Cobalt und Chrom in der Nebenphase und der Befund, dass Chrom als Cr^{+6}

vorliegt, deutet auf die Bildung von Cobaltchromat/dichromat sowie Chromsäureanhydrid als Nebenphasen hin. Die Bildung von amorphem Chromoxid scheint die Triebkraft für die Zusammensetzungsabweichung des Chromitspinells von der Zielzusammensetzung zu sein.

In der gelösten Nebenphase liegen Cobalt und Chrom im Stoffmengenverhältnis von 47,6:52,4 vor, rechnerisch ergibt sich damit für den Rückstand ein $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ -Stoffmengenverhältnis von 31,1:68,9. Die gewaschenen Partikel enthalten somit einen Überschuss an Chrom, welches bei nachfolgender thermischer Behandlung kristallin vorliegen sollte.

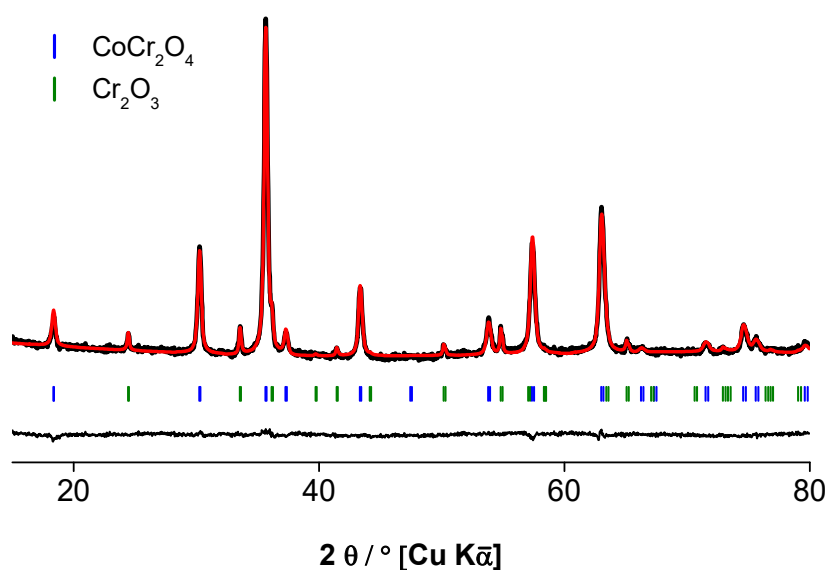


Abb. 55: Röntgenpulverdiffraktogramm von Cobaltchromitpartikeln (3 nm) mit RIETVELD-Anpassung (rot) und zugehörigem Differenzplot (schwarz), dazwischen Kennzeichnung der Bragg-Orte (Striche). Die Partikel wurden 6 h bei 300 °C pyrolysiert, mit Wasser gewaschen und anschließend 1 d bei 800 °C thermisch nachbehandelt.

Nimmt man die 6 h bei 300 °C pyrolysierten, mit Wasser gewaschenen Partikel und behandelt diese bei 800 °C für 1 d nach, so ist CoCr_2O_4 sowie eine Nebenphase, welche Cr_2O_3 zugeordnet werden kann, nachweisbar (Tab. 14, Abb. 55). Aus der Rietveld-Anpassung wird ein Anteil an Chromoxid von 9,7% erhalten, damit ergibt sich für den Rückstand ein $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ -Stoffmengenverhältnis von 31,9:68,1, welches gut mit ICP-MS-Ergebnissen übereinstimmt.

Tab. 14: Gitterparameter und Gütefaktoren der RIETVELD-Anpassung an das Diffraktogramm von Cobaltchromitpartikeln (3 nm), welche 6 h bei 300 °C pyrolysiert, mit Wasser gewaschen und anschließend 1 d bei 800 °C thermisch nachbehandelt wurden.

	a / Å	a / Å (Lit.)	c / Å	c / Å (Lit.)	R _{WP} / %	GOF	R _B / %
CoCr ₂ O ₄	8,3302(3)	8,333(1) ^[A2]	-	-	1,207	0,419	0,207
Cr ₂ O ₃	4,9562(4)	4,953(2) ^[A22]	13,583(2)	13,578(4)	1,207	0,419	0,452

Vor dem Waschen und der thermischen Nachbehandlung haben die 3 nm großen Cobaltchromitpartikel einen Gitterparameter von 8,288(2) Å. Die Bildung vom CoCr₂O₄-Spinell und Chrom(III)oxid als Nebenphase lässt vermuten, dass noch eine amorphe wasserunlösliche chromreiche Nebenphase vorhanden ist. Die Nebenphase wird während des Partikelwachstums in den chromdefizitären Spinell eingebaut, welches auch zu der stetigen Erhöhung des Gitterparameters mit der Partikelgröße führt (Kap. 5.2.1.3).

In Abb. 56 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm sowie das IR-Spektrum der rekristallisierten wasserlöslichen Nebenphase abgebildet.

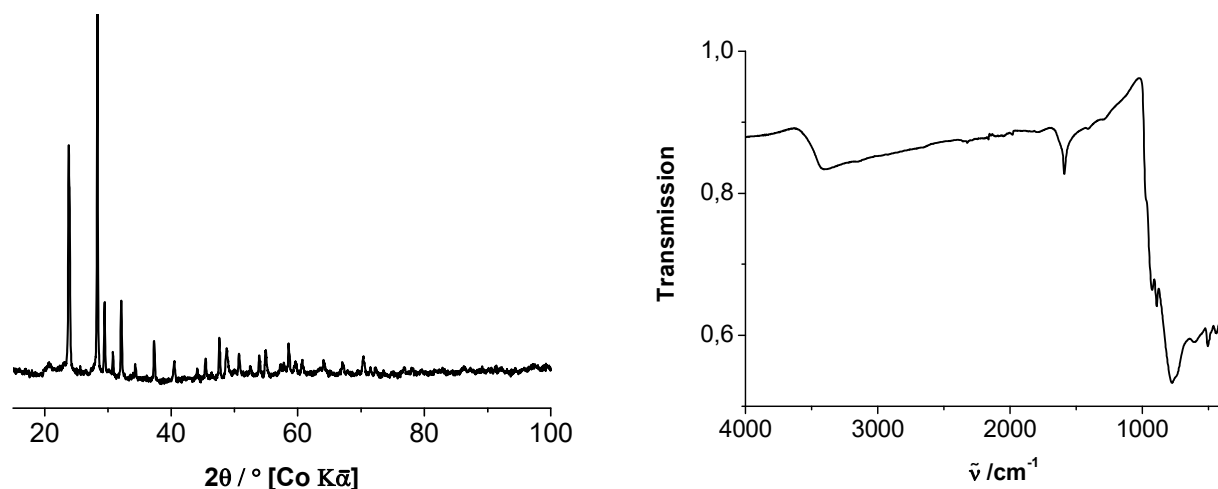


Abb. 56: Röntgenpulverdiffraktogramm (rechts) und IR-Spektrum (links) der rekristallisierten wasserlöslichen Nebenphase aus der Waschung von 3 nm großen Cobaltchromitpartikeln (300 °C, 6 h).

Eine Zuordnung der Reflexlagen zu einer bekannten Struktur von Cobaltchromat war nicht möglich. Es ist bekannt, dass sich Cobaltchromate mit unterschiedlichen Anteilen an Cobalt und Chrom bilden können^[154, 155], was eine klare Zuordnung der Daten des Diffraktogramms erschwert. Das IR-Spektrum weist Banden von Wasser bei 3500 und 1600 cm⁻¹ sowie Banden im Bereich von 700-930 cm⁻¹ auf. Banden in diesem Bereich sind Cr⁺⁶-Verbindungen zuzuordnen^[145, 155].

In Abb. 57 sind das Diffraktogramm und IR-Spektrum von 3 nm Cobaltchromitpartikeln vor und nach

dem Waschen mit Wasser gezeigt.

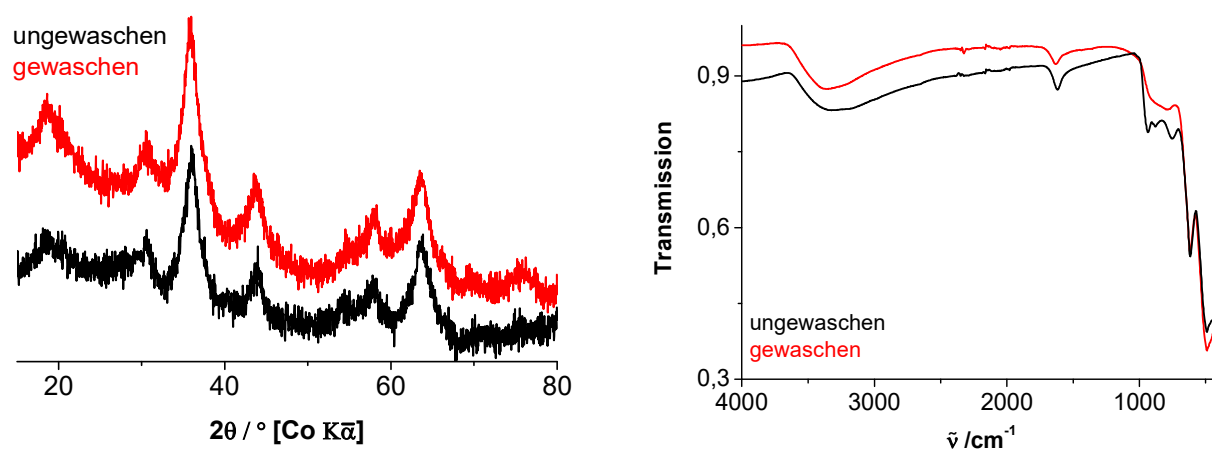


Abb. 57: Röntgenpulverdiffraktogramm (rechts) und IR-Spektrum (links) von 3 nm großen Cobaltchromitpartikeln (300 °C, 6 h) vor (schwarz) und nach dem Waschen mit Wasser (rot).

Röntgenpulverdiffraktogramme lassen keine offensichtlichen Auswirkungen durch Waschen der Partikel erkennen. In beiden Fällen sind röntgenographisch ausschließlich Reflexe der Spinellphase detektierbar. IR-Spektren deuten, übereinstimmend mit Extraktionsexperimenten, auf Chromat durch Absorptionsbanden im Bereich von 700-930 cm^{-1} hin^[155].

Bei der Synthese von Cobaltchromit aus Chrom(III)oxid und dem Cobaltspinell wurde Chrom als diffundierende Spezies identifiziert^[156]. Berücksichtigt man, dass sich der reine Cobaltspinell bzw. ein cobaltreicherer Cobaltchromitspinell bei niedrigeren Temperaturen bildet als der CoCr_2O_4 -Spinell (Kap. 5.2.1.1) sowie das Chrom dazu neigt, bei niedrigen Temperaturen eine amorphe oxidische Verbindung^[147] zu bilden, erst bei höheren Temperaturen kristallisiert^[148, 149] und sich CrO_3 als Nebenphase bilden kann^[157, 158], erklärt dies die Bildung der Nebenphasen. Es werden bei der Pyrolyse zunächst ein cobaltreicher Cobaltchromitspinell und amorphe Nebenphasen gebildet. Mit andauernder thermischer Behandlung und damit einhergehendem Partikelwachstum erfolgt zunehmend der Einbau von Chrom in den Spinell, bis zu dem durch die Einwaage vorgegebenen $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ -Stoffmengenverhältnis.

5.2.1.6 Infrarotspektroskopische Untersuchung

Die nanokristallinen Cobaltchromitpartikel wurden mittels IR-Spektroskopie auf größenabhängige Änderungen hin untersucht. In Abb. 58 ist an ausgewählten mittleren Partikelgrößen die Entwicklung

der Bandenlage für den Spinell der Zielzusammensetzung CoCr_2O_4 dargestellt.

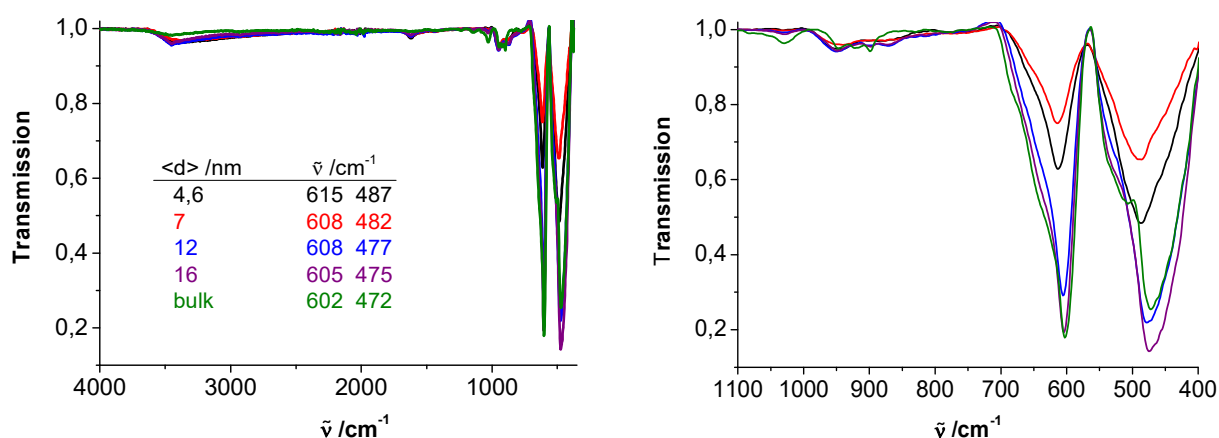


Abb. 58: Links:IR-Spektren von nc- CoCr_2O_4 bei unterschiedlicher mittlerer Partikelgröße sowie die Lage der beiden typischen Spinellbanden im MIR-Bereich. Rechts: Vergrößerte Darstellung.

Wie schon in Kapitel 5.2.1.1 angemerkt, werden Banden bei 1600 und 3500 cm^{-1} auf Wasser zurückgeführt, sowie Banden im Bereich von $730\text{--}930 \text{ cm}^{-1}$, durch eine $\text{Cr}^{+6}\text{-O}$ -Verbindung verursacht. Weiterhin befinden sich im MIR-Bereich zwei durch den Spinell verursachte Banden bei ca. 600 und 480 cm^{-1} . Hier ist eine Rotverschiebung der Banden mit abnehmender mittlerer Partikelgröße zu erkennen. Da sich mit abnehmender Partikelgröße der Cobaltgehalt des Spinells ändert, kann dies mit der in Kap. 5.1.2 beschriebenen Verschiebung der Bandenlage in Abhängigkeit der Zusammensetzung von Cobaltchromit korreliert werden, welche durch die Sensitivität der Banden im MIR-Bereich für das Oktaederkation verursacht wird^[44].

Die Banden im niederfrequenten FIR-Bereich (Abb. 59) weisen eine geringere Verschiebung auf. Das größer werdende $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ -Stoffmengenverhältnis des Spinells mit abnehmender Partikelgröße hat hier nur wenig Auswirkung auf die Bandenlage, da die Banden im FIR-Bereich eine hohe Sensitivität für das Tetraederkation aufweisen, bei dem keine größenabhängige Änderung erfolgt. Es kommt lediglich zu einer leichten Verschiebung von 194 bzw. 376 cm^{-1} für die Volumenphase bis hin zu 197 bzw. 372 cm^{-1} für 3 nm große Cobaltchromitpartikel.

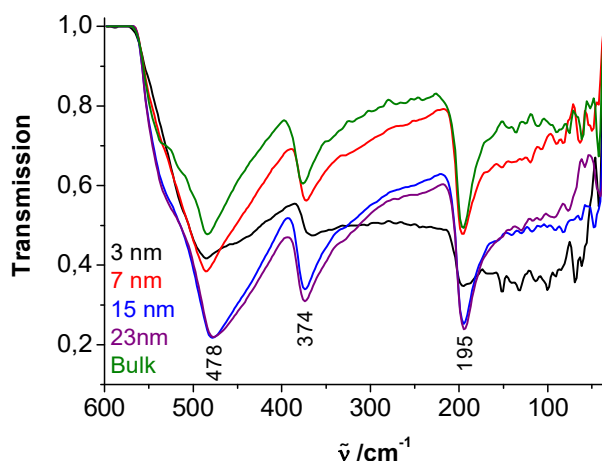


Abb. 59: FIR-Spektrum von nc-CoCr₂O₄ bei unterschiedlicher mittlerer Partikelgröße.

Die Bande bei ca. 480 cm⁻¹, welche auch schon im Rahmen des MIR-Bereichs diskutiert wurde, weist auch hier eine größere hypsochrome Verschiebung und eine Schulter bei niedriger Energie auf. Zusätzliche Banden von möglichen Nebenphasen sind im FIR-Spektrum nicht detektiert worden.

In Abb. 60 ist beispielhaft für die Bande $\tilde{\nu}_2$ dargestellt, wie sich die Lage in Abhängigkeit x von Co_{1+x}Cr_{2-x}O₄ für die Volumenphase sowie für eine ca. 8 nm große Probe entwickelt.

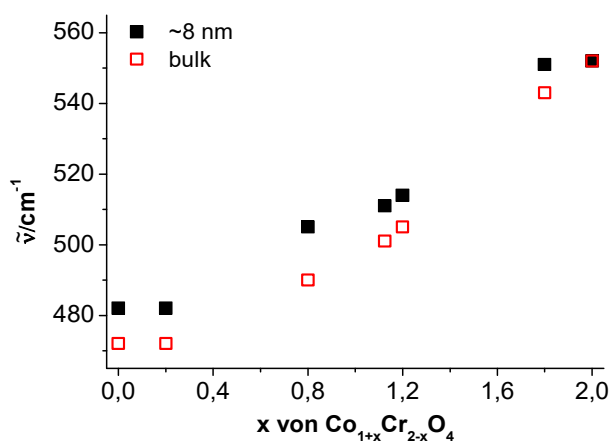


Abb. 60: Entwicklung der Bandenlage von $\tilde{\nu}_2$ in Abhängigkeit der Zusammensetzung sowie Vergleich der Volumenphase zu einer 8 nm Probe.

Es erfolgt die schon beschriebene Rotverschiebung mit zunehmenden Cobaltgehalt sowohl für die Volumenphasen als auch für die nanokristallinen Phasen mit abnehmender mittlerer Partikelgröße. Mit zunehmendem nominalen Cobaltgehalt des Spinells verringert sich die Differenz zwischen Volumenmaterial und nanokristalliner Phase. Da die hypsochrome Verschiebung der Bande bei Partikelgrößen-

verringerung im Wesentlichen auf eine Zusammensetzungsvariation zurückgeführt werden kann, entspricht dies der Erwartung.

5.2.1.7 Dichte

An den Cobaltchromitpartikeln wurde, zur Bestimmung des Einflusses von Nebenphasen, Fehlstellen sowie Exzessmasse, in Abhängigkeit von der mittleren Partikelgröße die Dichte ermittelt. Durch den, mit Abnahme der Partikelgröße einhergehenden, erhöhten Cobaltgehalt des Spinells und der damit verursachten Gitterkontraktion sollte die Dichte des Spinells mit abnehmender Partikelgröße zunehmen. Einhergehend mit einer kleineren Partikelgröße erfolgt die Ausbildung von Nebenphasen, deren Dichten nicht genau bekannt sind, jedoch unter der des Spinells (CoCr_2O_4 , $\rho = 5,21 \text{ g/cm}^3$) liegen könnten, wie z.B. CoCrO_4 mit $\rho = 4,0606 \text{ g/cm}^3$.

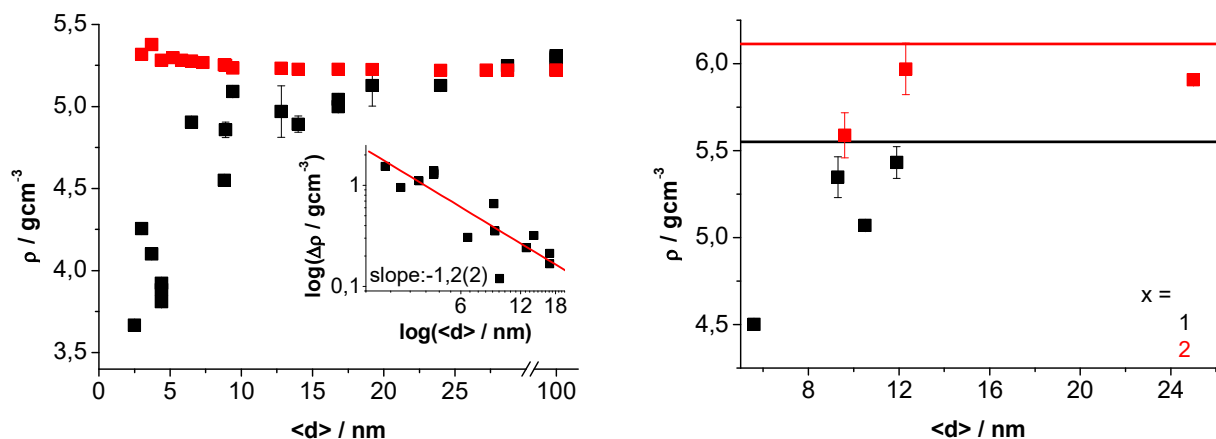


Abb. 61: Links: Entwicklung der gemessenen Dichte (schwarz) und der nach dem Gitterparameter berechneten Dichte (rot) von nanokristallinem Cobaltchromit in Abhängigkeit der Partikelgröße. Eingefügt die doppellogarithmische Auftragung der Differenz der Dichte zu der Volumenphase gegen die Partikelgröße nc- CoCr_2O_4 . Rechts: Entwicklung der pycnometrischen Dichte von Co_2CrO_4 (schwarz) und Co_3O_4 (rot), die gemessene Dichte der Volumenphase ist als Linie gekennzeichnet.

Die pycnometrische Dichte der nanokristallinen Cobaltchromitpartikel nimmt mit abnehmender Partikelgröße deutlich ab. Eine Zunahme der Dichte, bedingt durch den höheren Cobaltgehalt des Spinells bei kleinen Partikeln, ist nicht zu erkennen. Wie aus Abb. 61 links zu erkennen ist, wäre die dadurch bedingte Dichteerhöhung nicht stark ausgeprägt. Der Einfluss durch Nebenphasen mit geringerer Dichte scheint einen größeren Einfluss zu haben. Weiterhin kann es bei Nanopartikeln, aufgrund der gegenüber dem Volumen erhöhten Oberfläche, zu einer erhöhten Anzahl an anders koordinierten Oberflächenatomen kommen und zusätzlich die Dichte verändern. Bei Spinellen mit

einem höheren Cobaltgehalt, sowie beim reinen Cobaltspinell, liegt ein ähnlicher Verlauf der Dichte mit Partikelgrößenverringern vor. Vor allem Partikeln <10 nm weisen eine starke Dichteverringern auf, hier müssen weitere Faktoren hinzu kommen welche die Dichte beeinflussen. Zum einen ist hier teilweise noch organisches Exzessmaterial vorhanden. Weiterhin liegen bei den Partikeln Poren vor, welche mit der Partikelgröße abnehmen (Kap. 5.2.1.8), und aufgrund von kondensiertem Gas in den Poren bei der Messung der Dichte nicht zugänglich sein könnten. Anhand einer doppelt-logarithmischen Auftragung der Änderung der Dichte gegen die Partikelgröße mit einer Steigung von $-1,2(2)$ kann die Dichteänderung mit der spezifischen Oberfläche (Gleichung 58, S. 80) korreliert werden.

5.2.1.8 Sorptionseigenschaften

An den nanokristallinen Chromitspinellen wurden, zur Ermittlung der Partikeloberfläche sowie zur Bestimmung der Porösität, Sorptionsmessungen durchgeführt. In Abb. 62 sind beispielhaft für CoCr_2O_4 die Sorptionsisothermen und die ermittelte Porengrößenverteilung für vier unterschiedliche Partikelgrößen abgebildet.

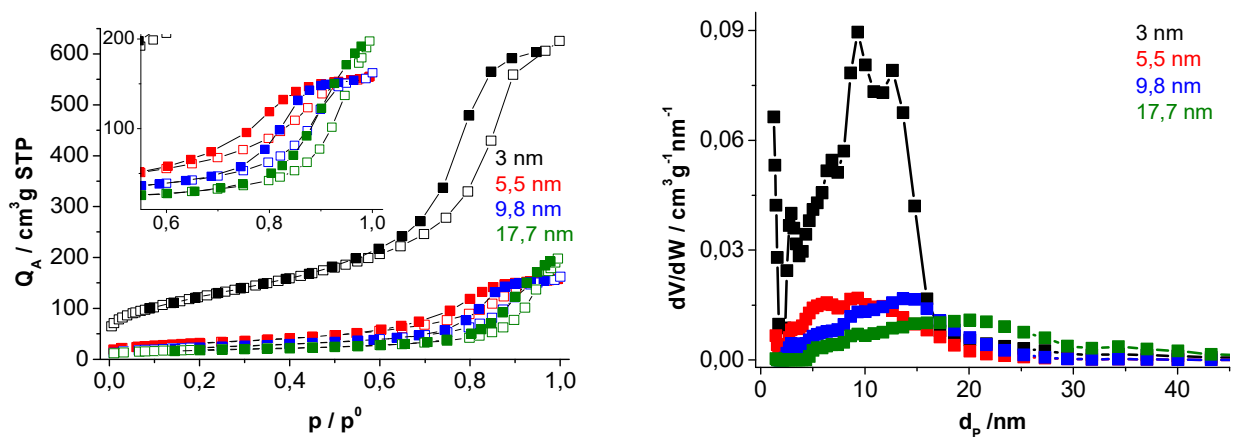


Abb. 62: Sorptionsisothermen (links) von nc- CoCr_2O_4 bei vier verschiedenen Partikelgrößen sowie die daraus erhaltene DFT-Porengrößenverteilung (rechts).

Es ergeben sich für alle vier Partikelgrößen des Cobaltchromits Sorptionsisothermen des Typs IV mit einer H2-Hysteresis. Dies ist charakteristisch für mesoporöse Materialien. Der Hystereseverlauf deutet auf undefinierte Poren bzw. Flaschenhalsporen hin^[119]. Bei den Porengrößenverteilungen zeigen sich mit zunehmender Partikelgröße auch größere Poren. Da die Porengröße im Bereich der Partikelgröße und sogar darüber liegt, ist von interpartikulären Poren zwischen den Partikeln auszugehen, welche sich

bei der Agglomeratbildung formen. Bei 3 nm großen Partikeln liegt ein verhältnismäßig großer Anteil an Poren vor, vermutlich sind neben Mesoporen auch Mikroporen vorhanden, erkennbar an dem leichten Anstieg zu Beginn der Messung.

Tab. 15: Mittels BET berechnete Oberfläche, die mittlere Partikelgrößenverteilung sowie die Porosität Φ von Cobaltchromitpartikeln in Abhängigkeit der Partikelgröße.

$\langle d \rangle$ /nm	S_{BET} / m ² /g	$\langle d_{\text{po}} \rangle$ /nm	Φ
3	445,3(9)	8,5	0,83
5,5	114,9(3)	8,3	0,54
9,8	84,2(2)	11,4	0,53
17,7	65,1(4)	16,5	0,60

Aus den Sorptionsmessungen wurde über das BET-Modell die spezifische Oberfläche der Partikel ermittelt. In Abb. 63 ist die spezifische Oberfläche von Cobaltchromitspinellen mit vier verschiedenen $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ -Stoffmengenverhältnissen in Abhängigkeit der Partikelgröße aufgetragen. Weiterhin ist zum Vergleich die aus der Partikelgröße für den Spinell CoCr_2O_4 berechnete Oberfläche S_{th} angegeben.

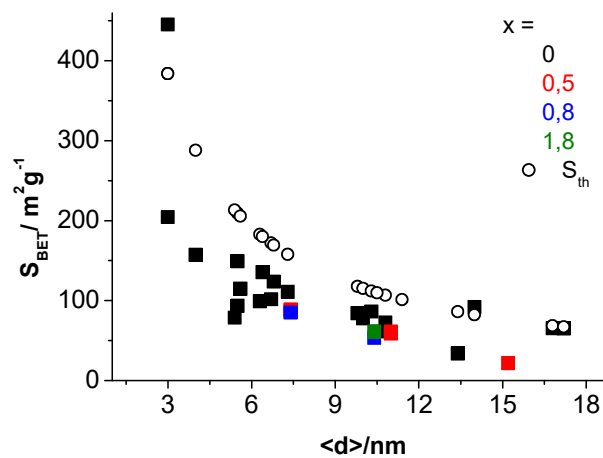


Abb. 63: Spezifische Oberfläche in Abhängigkeit der Partikelgröße von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ bei unterschiedlichen Cobaltgehalten sowie die für die Partikelgröße theoretische Oberfläche S_{th} von CoCr_2O_4 .

Die spezifische Oberfläche nimmt wie erwartet mit Abnahme der Partikelgröße zu. Bei den bestimmten Werten liegt kein merklicher Einfluss durch die Variation des $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ -Stoffmengenverhältnis des Spinells vor. Die erhaltenen Oberflächen liegen meist unterhalb derer, die man für die jeweilige Partikelgröße erwarten würde. Anhand der elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Kap. 5.2.1.9) ist eine starke Agglomeration der Partikel zu erkennen, für die Sorptionsmessung ist daher nicht die komplette Oberfläche zugänglich.

5.2.1.9 Elektronenmikroskopische Aufnahmen

Um Informationen zur Kristallinität, der Partikelgröße sowie der Partikelgrößenverteilung zu erhalten, wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop Aufnahmen der Cobaltchromitpartikel gemacht. In der nachfolgenden Abbildung sind beispielhaft Aufnahmen von CoCr_2O_4 -Partikeln unterschiedlicher Größe und deren Partikelgrößenverteilung gezeigt.

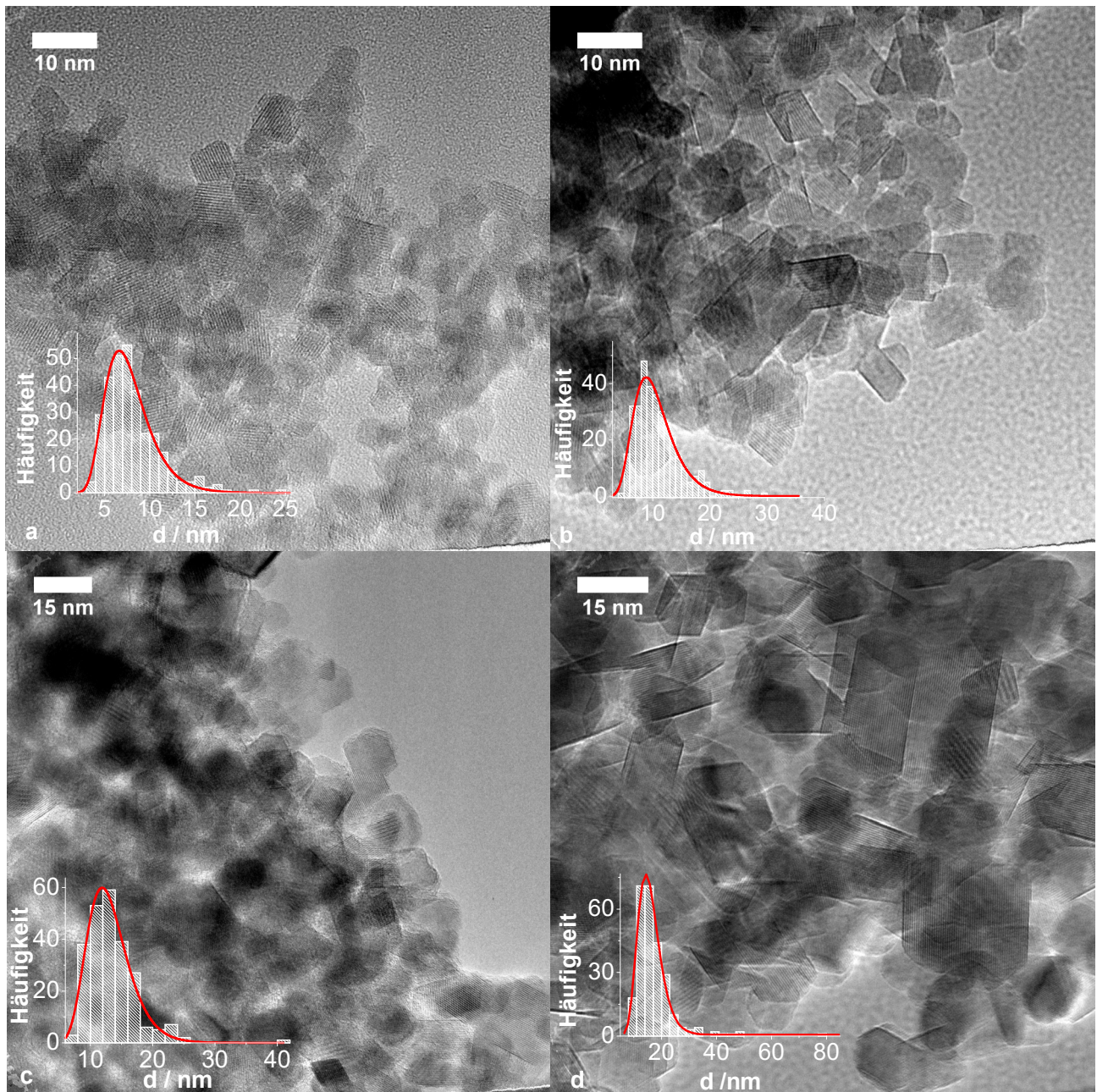


Abb. 64: TEM-Aufnahmen von nanokristallinem CoCr_2O_4 einer mittlere Partikelgröße von a) 6,5 nm (400 °C, 21,75 h), b) 9 nm (500 °C, 10 h), c) 13,5 nm (500 °C, 72 h) und d) 17,5 nm (500 °C, 163 h) sowie die ermittelte Partikelgrößenverteilung mit Log-Normal-Anpassung.

Die Partikel sind stets kristallin und stark agglomeriert. Die Partikelgrößenverteilung weist einen engen monomodalen Verlauf auf, der mit einer Log-Normalverteilung beschrieben werden kann. Die erhaltenen mittleren Partikelgrößen sind dabei in guter Übereinstimmung mit denen aus Röntgenpulverdiffraktogrammen, welche über die SCHERRER-Gleichung erhalten wurden (Tab. 16).

Tab. 16: Vergleich der über XRD und TEM erhaltenen mittleren Partikelgrößen von $\text{nc-CoCr}_2\text{O}_4$.

a /Å	$\langle d_{\text{XRD}} \rangle$ /nm	$\langle d_{\text{TEM}} \rangle$ /nm
8,310(3)	6,5	7,1
8,318(1)	9	9,6
8,3284(2)	13,4	12,7
8,3248(5)	17,5	16,5

Abb. 65 zeigt die Partikelgrößenverteilungen von 17,5 nm großen CoCr_2O_4 -Partikeln, welche über unterschiedliche thermische Behandlungen erhalten wurden. Die Verteilung erstreckt sich stets über den selben Größenbereich. Ein deutlicher Einfluss auf die Verteilung durch die unterschiedliche Herstellungsart ist nicht zu erkennen.

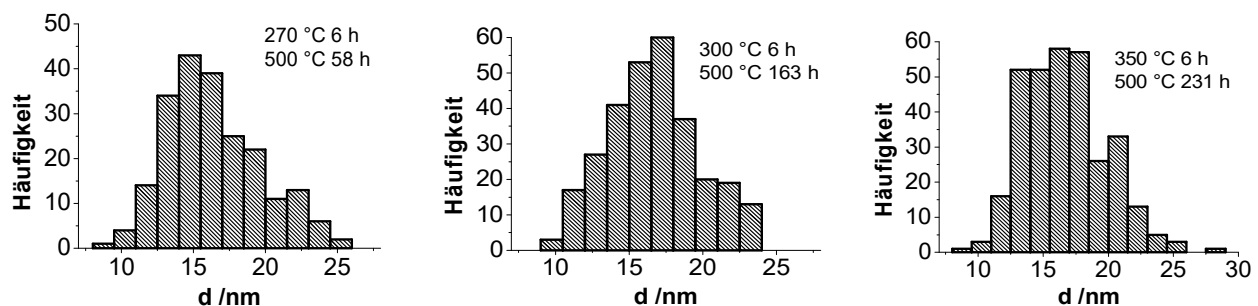


Abb. 65: Partikelgrößenverteilungen von 17,5 nm großen CoCr_2O_4 -Partikeln, welche mittels unterschiedlicher thermischer Behandlung erhalten wurden.

Bei Cobaltchromitspinellen mit einem höheren Cobaltgehalt erhält man ebenfalls enge monomodale Partikelgrößenverteilungen, welche mit einer Log-Normal-Anpassung beschrieben werden können (Abb. 66).

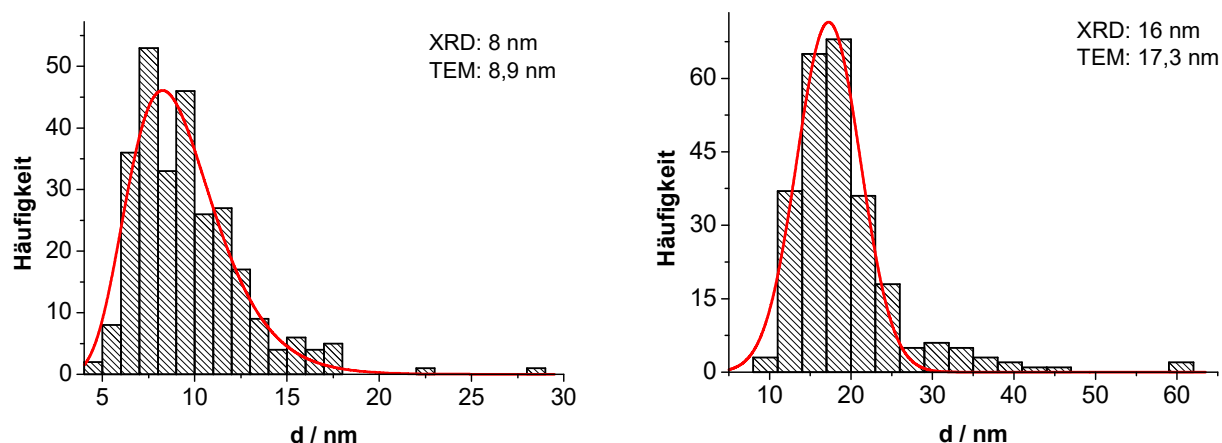


Abb. 66: Partikelgrößenverteilung und Log-Normal-Anpassung von nc- Co_2CrO_4 bei 8 nm (400 °C, 4 h) und 16 nm (500 °C, 40 h) großen Partikeln erhalten aus TEM-Aufnahmen.

Die erhaltenen mittleren Partikelgrößen sind auch bei einem höheren Cobaltgehalt des Spinells, hier beispielhaft für den Spinell Co_2CrO_4 , in guter Übereinstimmung mit den über XRD ermittelten Werten. Es kann im Allgemeinen von einer zuverlässigen Partikelgrößenbestimmung über die SCHERRER-Gleichung aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen ausgegangen werden. Ein deutlich merkbarer Einfluss auf die Halbwertsbreite der Reflexe durch eine Gitterverformung der Partikel (Kap. 5.2.1.4), welche das Ergebnis aus der SCHERRER-Gleichung verfälschen könnte, scheint nicht vorzuliegen.

5.2.1.10 Zusammenfassung mikrostruktureller Eigenschaften von nc- $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$

Über die Syntheseroute nach PECHINI ließen sich röntgenographisch phasenreine Nanopartikel im Größenbereich von 3-40 nm des Cobaltchromitspinells herstellen. Mit höherem Cobaltgehalt des Spinells erhöht sich die nach der Pyrolyse erhaltene Partikelgröße, so dass für den Spinell $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$ lediglich 7 nm als kleinste Partikelgröße erhalten werden. Die Verringerung der Partikelgröße mit zunehmendem Chromgehalt bei sonst gleicher Behandlung konnte mit der Kristallisationshemmung des chromreichen Spinells korreliert werden. Mittels thermischer Nachbehandlung der aus der Pyrolyse erhaltenen Partikel konnte die gewünschte Größe des Cobaltchromitspinells eingestellt werden.

Der Gitterparameter a nimmt mit Reduktion der Partikelgröße ab, konträr zu der üblicherweise gefundenen Aufweitung bei oxidischen Materialien. Aufgrund der Kristallisationshemmung bildet sich bei kleineren Partikelgrößen ein chromdefizitärer Spinell aus, dessen Gitterparameter entsprechend dem VEGARDSchen Verhalten von Cobaltchromit. geringer ist als derjenige der vorgegebenen Zusammensetzung. Dementsprechend zeigt sich mit höherem Chromgehalt des Spinells eine

ausgeprägtere Differenz des Gitterparameters der nanokristallinen Phase gegenüber der Volumenphase. Einhergehend mit der Partikelgrößenreduktion zeigt sich eine erhöhte Gitterverformung, welche jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Partikelgrößenbestimmung zu haben scheint. Über die SCHERRER-Gleichung bestimmte mittlere Partikelgrößen stimmen gut mit über TEM bestimmten überein. Durch die Gitterkontraktion bedingt, erfolgt eine Rotverschiebung der Banden im IR-Spektrum mit abnehmender Partikelgröße. Bei den Nanopartikeln liegen zusätzlich zur chromdefizitären Spinellphase noch amorphe Nebenphasen vor, welche sich mittels EDX, ICP-MS und IR-Spektroskopie nachweisen ließen. Die Nebenphasen sind vermutlich auf die Bildung Cobaltchromat/dichromat und Chromsäureanhydrid zurückzuführen. Nebenphase, organisches Exzessmaterial sowie eine erhöhte Porösität der Nanopartikel führen zu einer geringeren Dichte mit abnehmender Partikelgröße.

Änderungen des Gitterparameters und der Dichte $\text{nc-CoCr}_2\text{O}_4$ korrelieren mit der spezifischen Oberfläche. Damit folgen diese Änderungen und damit auch die Zusammensetzungsänderung mit abnehmender Partikelgröße dem fundamentalen Prinzip in den Nanowissenschaften. Auffälligste Änderung bei Partikelgrößenverringering des Cobaltchromits ist die Bildung eines chromdefizitären Spinells, woraus sich teils unübliche Eigenschaftsänderungen, wie die Gitterkontraktion, ergeben.

5.2.1.11 Magnetische Eigenschaften von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0-2$)

Zu dem magnetischen Verhalten von nanokristallinem CoCr_2O_4 -Partikeln gab es bereits einige Untersuchungen. Dabei wurden Einflüsse der Größe auf die Ordnungstemperaturen, die maximale Magnetisierung sowie superparamagnetisches Verhalten berichtet^[3, 4, 15, 22, 23]. Es finden sich jedoch widersprüchliche Aussagen: so wird einerseits von einer Verringerung von T_C und einem Wegfall von T_S und T_L berichtet^[4, 15], und andererseits, dass die Reduktion der Partikelgröße keinen Einfluss auf die Ordnungstemperaturen hat^[22]. Bei der Magnetisierung wird sowohl eine Zunahme^[4] als auch eine Abnahme^[24] mit geringerer Partikelgröße gefunden.

In diesem Kapitel werden nun systematisch die größenabhängigen magnetischen Eigenschaften nanokristalliner Cobaltchromitpartikel von 4 nm bis hin zur Volumenphase aufgeführt. Zunächst wird auf den Spinell der Zielzusammensetzung CoCr_2O_4 eingegangen und nachfolgend auf Spinelle mit abweichenden $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ -Stoffmengenverhältnissen. Dabei wird die schon in Kap. 5.1.6 für die Volumenphase vorgestellte Systematik angewandt. Da mit der Reduktion der Partikelgröße von Cobaltchromit auch ein Einfluss auf das $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ -Stoffmengenverhältnis des Spinells erfolgt (Kap. 5.2.1.3), werden die

Daten mit denen der entsprechenden Volumenphase verglichen.

5.2.1.11.1 Einfluss der Partikelgröße auf das magnetische Verhalten von CoCr_2O_4

Abb. 67 zeigt die molaren Magnetisierungen von Cobaltchromitpartikeln der Zielzusammensetzung CoCr_2O_4 bei 5000 Oe in Abhängigkeit von der Temperatur für vier verschiedene Partikelgrößen im Vergleich zur Magnetisierungskurve der Volumenphase.

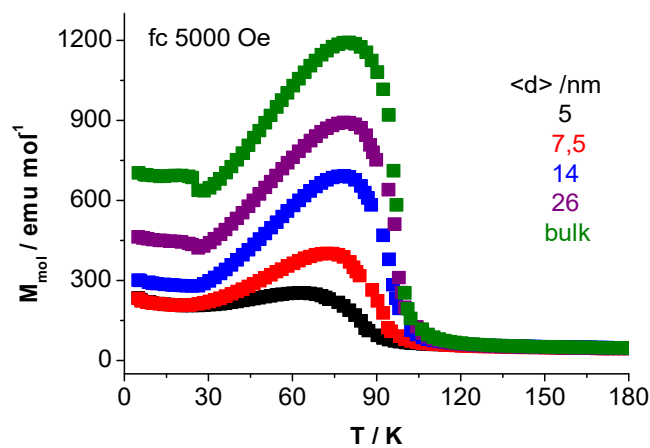


Abb. 67: Molare Magnetisierung von CoCr_2O_4 in Abhängigkeit der Temperatur bei 5000 Oe (fc) mit abnehmender Partikelgröße.

Es ist deutlich die Abnahme der molaren Magnetisierung mit Verringerung der Partikelgröße zu erkennen. Für die Volumenphase liegt mit Zunahme des Cobaltgehalts von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ bis zu einem x von 0,5 eine Zunahme der molaren Magnetisierung vor. Da die Entwicklung der molaren Magnetisierung der Nanopartikel dazu konträr läuft, kann die variierende Zusammensetzung als Ursache ausgeschlossen werden. DU et al. haben die Abnahme schon für nanokristallines Cobaltchromit^[24] und RANGANATHAN et al. für nanokristallines Manganchromit^[159] berichtet. Zurückgeführt wird die reduzierte Magnetisierung dort auf die steigende Anzahl an magnetisch fehlgeordneten Oberflächenatomen mit abnehmender Partikelgröße. Eine gegenüber der Volumenphase geringere Magnetisierung von nanopartikulären oxidischen Verbindungen ist nicht ungewöhnlich^[160]. Die Oberflächenatome weisen häufig eine andere Koordination auf, so dass sich konkurrierende Austauschwechselwirkungen ergeben können, welche zu fehlgeordneten Spins führen, wie beispielsweise bei *spin-canting*, und reduzieren so das resultierende magnetische Moment der Partikel^[161, 162].

Der starke Anstieg der Magnetisierung von CoCr_2O_4 bei 100 K wird durch die ferrimagnetische

Ordnung verursacht, eine Schwächung der ferrimagnetischen AB-Wechselwirkung könnte somit ebenfalls zu einer reduzierten Magnetisierung führen. Weitere magnetische Kenngrößen der CoCr_2O_4 -Nanopartikel wie die CURIE-Temperatur T_C (Abb. 69) sowie das effektive magnetische Moment und die CURIE-WEISS-Temperatur (Abb. 71) weisen eine Oberflächenabhängigkeit auf. Es ist somit wahrscheinlich, dass die reduzierte Magnetisierung ebenfalls auf Oberflächeneffekte, wie z.B. *spin canting* zurückzuführen ist.

Neben einer Verringerung der maximalen molaren Magnetisierung gibt es mit der Größenreduktion der Partikel im Magnetisierungsverlauf auch Auswirkungen auf die Ordnungstemperaturen (Abb. 68).

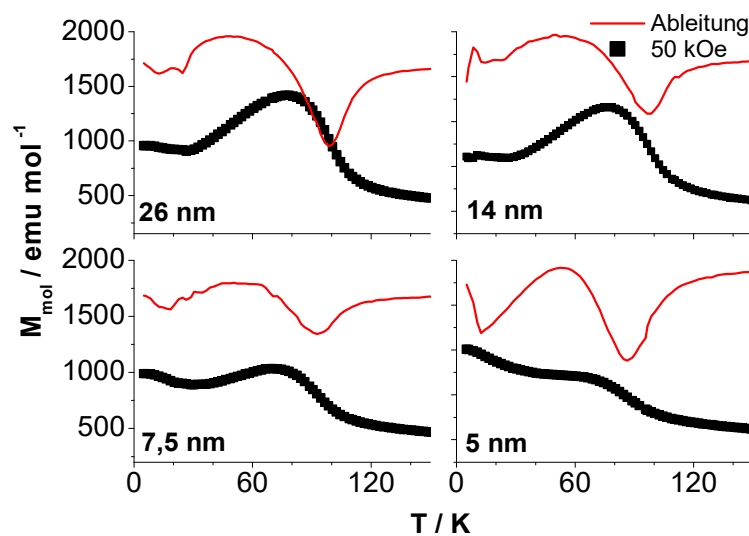
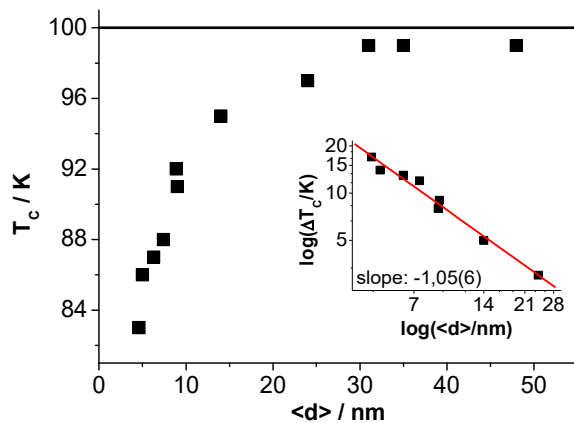


Abb. 68: Molare Magnetisierungen bei 50 kOe sowie deren 1. Ableitung gegen die Temperatur von CoCr_2O_4 bei einer Partikelgröße von 26 nm, 14 nm, 7,5 nm und 5 nm.

Schon bei 26 nm großen Partikeln ist das Eintreten der Ordnungen bei T_S und T_L nicht mehr so stark ausgeprägt wie bei der Volumenphase (Abb. 32). Wie sich aus den Ableitungen der Magnetisierungskurven nach der Temperatur ergibt, sind bei weiterer Verringerung der Partikelgröße die Übergänge weniger ausgeprägt und für Partikel <14 nm nur noch schematisch zu erkennen, ohne dass eine klare Zuordnung zu T_S oder T_L vorgenommen werden kann. Die CURIE-Temperatur weist unterhalb von ca. 15 nm eine ausgeprägte Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen auf (Abb. 69; Tab. 17).

Tab. 17: Änderung der Ordnungstemperaturen in Abhängigkeit der Partikelgröße von CoCr_2O_4 .

$\langle d \rangle$ / nm	T_C / K	T_S / K	T_L / K	a / Å
bulk	100	26	12	8,3379(2)
48	99	25	12	8,3361(3)
35	99	25	12	8,3358(3)
31	99	25	12	8,33298(2)
26	97	25	10	8,3309(5)
14	95	23	14	8,3257(8)
8,9	92	21	--	8,318(3)
7,4	88	20	--	8,312(2)
6,3	87	19	--	8,307(2)
5	83	12,4	--	8,297(2)

Abb. 69: Partikelgrößenabhängigkeit der ferrimagnetischen Ordnungstemperatur T_C von CoCr_2O_4 sowie die doppellogarithmische Auftragung der Differenz der Ordnungstemperatur T_C gegen die Partikelgröße.

Für die Bildung der magnetischen spiralförmigen Ordnung und des inkommensurablen zu kommensurablen Übergangs müssen langreichweitige magnetische Wechselwirkungen vorliegen. Für die Länge der spiralen Anordnung werden ca. 10 nm berichtet^[4, 23]. Aufgrund der Größenverteilung der Partikel ergibt sich so schon ein Einfluss auf diese Ordnungen. Weiterhin können vermehrt Oberflächenatome mit anderer Koordination als im Volumen vorliegen und sich damit andere konkurrierende magnetische Wechselwirkungen ergeben. Bei Größenreduktion unter 10 nm können T_S und T_L aufgrund ihrer Ausdehnung nicht mehr ausgebildet werden. Ein weiterer Effekt bei Größenreduktion ist die Bildung eines cobaltreicheren Spinells, bei dem magnetische Verdünnung durch Ersetzen von Cr^{3+} mit diamagnetischem Co^{3+} erfolgt. Auch bei den Volumenphasen zeigt sich mit zunehmendem Cobaltgehalt ein schnelles Abklingen der langreichweitigen Wechselwirkungen, welches in Übereinstimmung mit der Perkolationsschwelle der Cr-Cr-Wechselwirkung ist^[60] (Kap. 5.1.6.2). Die magnetische Verdünnung wirkt sich auch auf die CURIE-Temperatur aus. So verschiebt sich bei den Volumenphasen mit zunehmenden Co-Gehalt T_C zu geringeren Temperaturen, jedoch nicht in dem Ausmaß wie es bei den nanokristallinen Phasen erfolgt. Über eine doppellogarithmische Auftragung der Änderung von T_C gegen die Partikelgröße erhält man eine Steigung von -1,05(6). Die Änderung korreliert damit, wie auch schon zuvor die Änderung des Gitterparameters (Kap. 5.2.1.3), mit der spezifischen Oberfläche (Gleichung 58, S. 80) und damit mit dem allgemeinen Skalengesetz in den Nanowissenschaften.

Im Hochtemperaturbereich wurden die nanokristallinen Phasen auf Änderungen des effektiven magnetischen Moments, der CURIE-WEISS-Temperatur sowie den Austauschintegralen hin untersucht. Abb. 70 zeigt beispielhaft die Anpassungen basierend auf dem CURIE-WEISS-Modell ($R^2 > 0,999$) sowie

dem LOTGERING-Modell ($R^2 > 0,99$) an temperaturabhängigen Magnetisierungskurven von CoCr_2O_4 vier verschiedener Partikelgrößen.

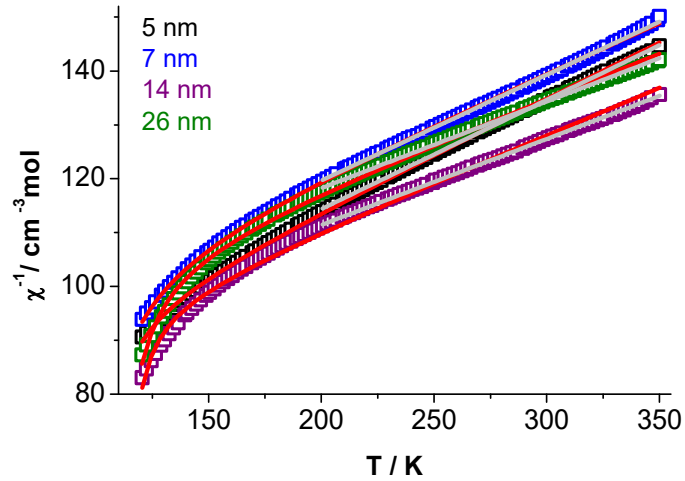


Abb. 70: Reziproke Suszeptibilität von CoCr_2O_4 unterschiedlicher Partikelgröße gegen die Temperatur, sowie CURIE-WEISS-Anpassung (grau) und Anpassung nach dem LOTGERING-Modell (rot).

Mit Verringerung der Partikelgröße nimmt die Krümmung der Kurve ab, welche charakteristisch für die ferrimagnetische Kopplung ist. Weiterhin ändert sich die Steigung, welche mit dem effektiven magnetischen Moment und der CURIE-WEISS-Temperatur korreliert. In der nachfolgenden Abbildung sind die beiden Größen μ_{eff} und Θ_{CW} in Abhängigkeit der Partikelgröße aufgetragen. Erhalten wurden die Werte aus CURIE-WEISS-Anpassungen.

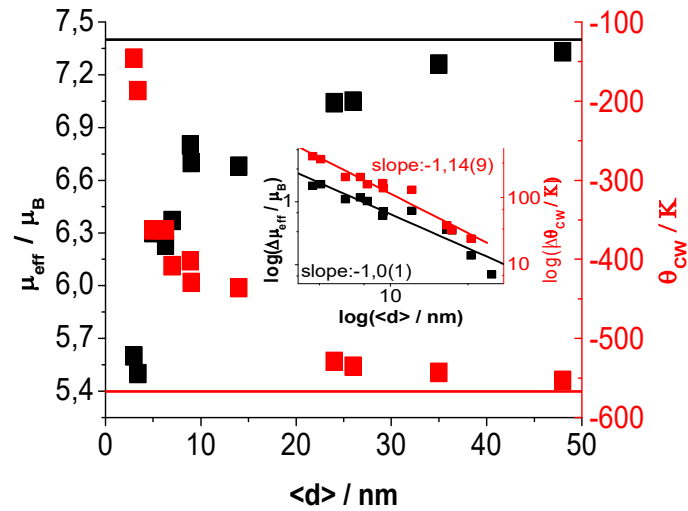


Abb. 71: Effektives magnetisches Moment μ_{eff} und CURIE-WEISS-Temperatur θ_{CW} gegen die mittlere Partikelgröße von CoCr_2O_4 , erhalten aus einer CURIE-WEISS-Anpassung. Als Linie gekennzeichnet sind die entsprechenden Werte der Volumenphase. Eingelegt ist die doppeltlogarithmische Auftragung von $\Delta\theta_{\text{CW}}$ und $\Delta\mu_{\text{eff}}$ gegen die Partikelgröße.

Im Vergleich zu den Werten der Volumenphase (Linie) nimmt das effektive magnetische Moment ab und die CURIE-WEISS-Temperatur zu. Dieser Trend ist übereinstimmend mit dem Verhalten der Volumenphasen bei zunehmenden Cobaltgehalt. Wie zuvor schon bei der CURIE-Temperatur, ist auch hier die Ausprägung bei nanokristallinen Partikeln stärker als man es aufgrund der Änderung in der Zusammensetzung erwarten würde, so dass noch ein weiterer Effekt hinzu kommt, welcher die Werte beeinflusst. Neben dem veränderten $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ -Stoffmengenverhältnis mit abnehmender Partikelgröße bilden sich auch Nebenphasen welche Cr^{+6} enthalten, welches diamagnetisch ist und damit eine weitere magnetische Verdünnung bewirkt. Sowohl das effektive magnetische Moment als auch die CURIE-WEISS-Temperatur lassen sich über eine doppeltlogarithmische Auftragung mit der spezifischen Oberfläche korrelieren.

Neben der CURIE-WEISS-Anpassung erfolgte eine Anpassung nach dem LOTGERING-Modell. Vorgegeben wurde dabei die CURIE-WEISS-Temperatur, welche über die CURIE-WEISS-Anpassung ermittelt wurde. In Abb. 72 sind die daraus erhaltenen Parameter in Abhängigkeit von der Partikelgröße aufgetragen.

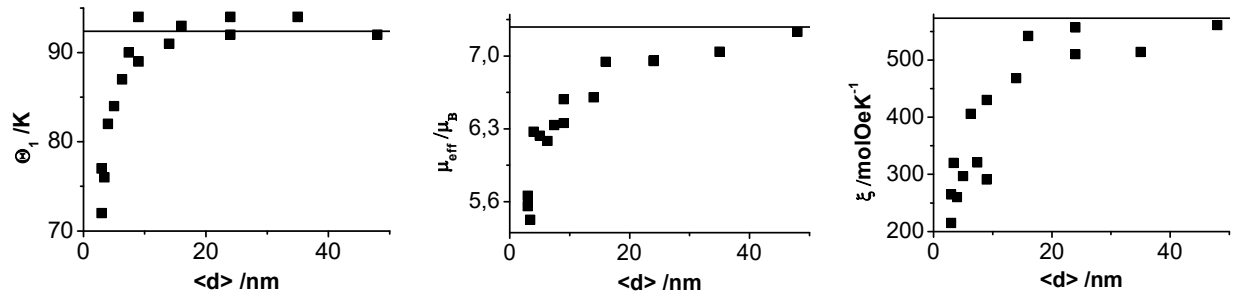


Abb. 72: Parameter Θ_1 , effektives magnetisches Moment pro Formeleinheit μ_{eff} und ξ aus der LOTGERING-Anpassung von nc- CoCr_2O_4 in Abhängigkeit der Partikelgröße. Zur Orientierung sind die Werte der Volumenphase als Linie dargestellt.

Alle drei angepassten Parameter verringern sich mit kleiner werdender Partikelgröße, stark ausgeprägt ist die Abnahme erst unterhalb einer Partikelgröße von 15 nm. Das über die LOTGERING-Anpassung ermittelte effektive magnetische Moment stimmt gut mit dem aus der CURIE-WEISS-Anpassung erhaltenen überein. Wie auch bei den Volumenphasen mit zunehmenden Cobaltanteil nimmt Θ_1 , die zweite Asymptote der Anpassung, mit der Partikelgröße ab, jedoch in einem stärkeren Ausmaß. Bei ξ wird ein konträres Verhalten der nanokristallinen Partikel zu dem der Volumenphasen mit zunehmenden Cobaltgehalt, bei denen ξ zunächst zunimmt, ermittelt.

Aus den über das LOTGERING-Modell ermittelten Parametern wurden auch die Austauschintegrale der magnetischen Wechselwirkungen ermittelt. Vorgegeben wurde hier der sich aus der Zusammensetzung nach dem Gitterparameter a für die entsprechende Volumenphase ergebende Wert für C_B . In der folgenden Abbildung sind die Austauschintegrale der drei magnetischen Wechselwirkungen aufgetragen.

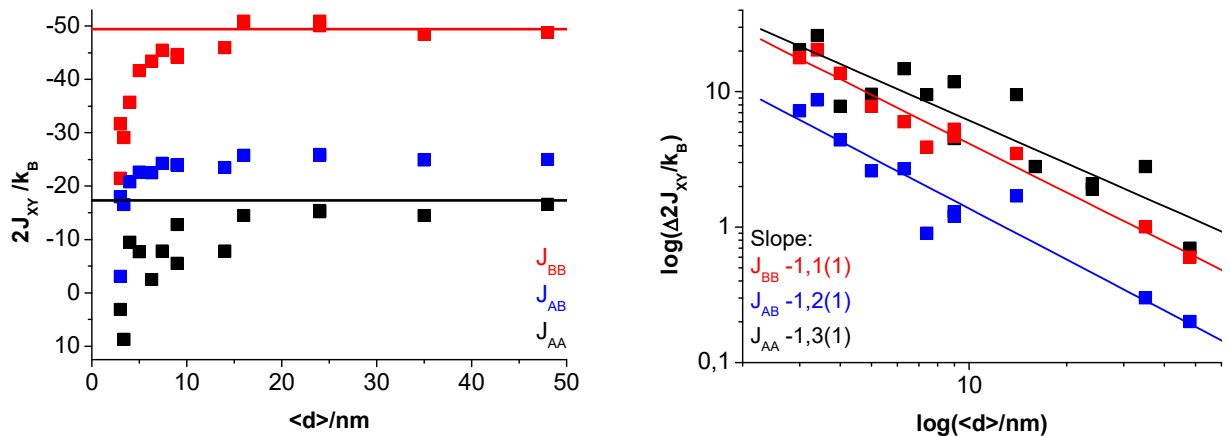


Abb. 73: Links: Austauschintegrale der drei magnetischen Wechselwirkungen von CoCr_2O_4 -Partikeln in Abhängigkeit der Partikelgröße. Als Linie sind die Werte der Volumenphase dargestellt. Rechts: doppeltlogarithmische Auftragung der Änderung der Austauschintegrale der magnetischen Wechselwirkungen gegenüber der Volumenphase gegen die Partikelgröße von nanokristallinem Cobaltchromit.

Wie auch zuvor gibt es bei Partikelgrößen >15 nm keinen signifikanten Einfluss, darunter nehmen alle drei Austauschintegrale ab. Für die J_{AA} -Wechselwirkung kehrt sich sogar das Vorzeichen um, was eine Änderung der Kopplungsart bedeutet. Da jedoch nicht von einer vollständigen Entkopplung der einzelnen Wechselwirkungen ausgegangen werden kann, ist eine detaillierte Betrachtung einer einzelnen Wechselwirkung nicht möglich. Im Bereich der Änderung des n_{Co}/n_{Cr} -Stoffmengenverhältnisses der nanokristallinen Phasen erfolgt bei den Volumenphasen nur eine Änderung von J_{AA} . Die Austauschintegrale J_{AB} und J_{BB} bleiben dort nahezu konstant. Die allgemeine Abnahme der Austauschintegrale mit geringerer Partikelgröße spricht für eine Schwächung der Kopplungsstärken. Über eine doppelt-logarithmische Auftragung der Differenz der Austauschintegrale im Vergleich zur Volumenphase gegen die Partikelgröße lässt sich mit einer Steigung von ca. -1 eine Korrelation zur spezifischen Oberfläche herstellen (Gleichung 58, S. 80). Die vermehrte Anzahl der Oberflächenatome, durch die gegenüber dem Volumen vergrößerte Oberfläche bei Nanopartikeln, kann zu neuen konkurrierenden magnetischen Austauschwechselwirkungen führen, da die Oberflächenatome häufig eine andere Koordination aufweisen als Atome im Partikelinneren^[161].

Feldabhängige Messungen der nanokristallinen Phasen besitzen eine Hysterese, welche sich deutlich von der von der Volumenphase unterscheidet. Wie in Abb. 74 anhand zweier Messungen bei 10 K abgebildet, liegt ein deutlich unterschiedlicher Verlauf der Hysterese vor. Die nanokristallinen Partikel weisen eine etwas geringere Koerzitivfeldstärke und eine deutlich geringere Remanenz auf. Es kommt, wie auch schon bei der Volumenphase, zu keiner Sättigung der molaren Magnetisierung. Der Magnetisierungsanstieg mit zunehmender Feldstärke ist bei der nanopartikulären Phase ausgeprägter als bei der Volumenphase.

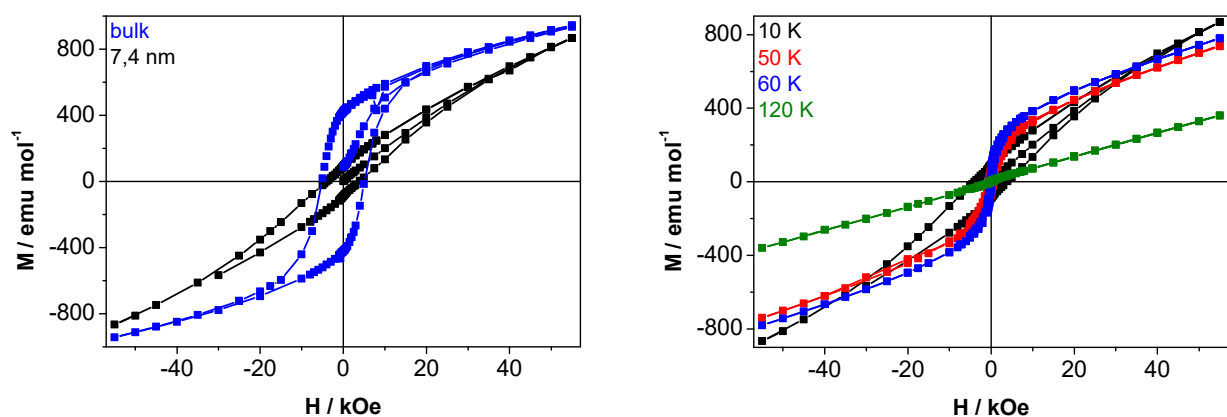


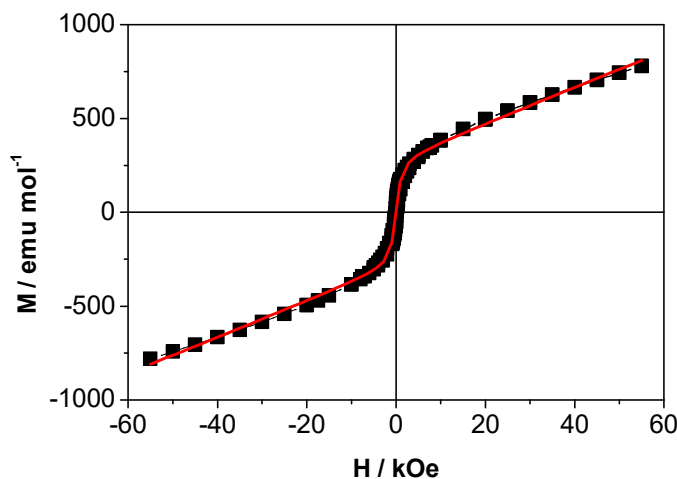
Abb. 74: Feldabhängige Magnetisierung von CoCr_2O_4 der Volumenphase und 7,4 nm großen Partikeln bei 10 K (links) und Entwicklung der feldabhängigen Magnetisierung von 7,4 nm großem CoCr_2O_4 (400 °C, 22,75 h) in Abhängigkeit der Temperatur (rechts).

Die feldabhängigen Magnetisierungen der 7,4 nm großen Cobaltchromitpartikel sind deutlich von der

Temperatur abhängig. Oberhalb der Ordnungstemperatur T_C bei 120 K verläuft die Magnetisierung erwartungsgemäß linear. Unterhalb von T_C , bei 60 K, erhält man einen s-förmigen Verlauf ohne merkliche Hysterese. Bei 50 K, wo sich bei Neutronenbeugungsdaten auch schon erste Ansätze der spiralförmigen magnetischen Ordnung zeigen^[31], liegt eine leichte Hysterese vor, welche sich mit weiterer Temperaturverringering verbreitert. Bei einem s-förmigen Verlauf der feldabhängigen Magnetisierung kann der Verlauf im hysteresefreien Fall gut mit der LANGEVIN-Funktion (Kap. 3.2.2.2.1) für Paramagneten beschrieben werden (Abb. 75).

$$M = M_s \cdot \left(\coth(a) - \frac{1}{a} \right) \quad (59)$$

Hierbei lässt sich aus a das mittlere magnetische Moment eines Partikels bestimmen und daraus die Partikelgröße berechnen (Tab. 18).



Tab. 18: Bestimmte Partikelgrößen aus dem mittleren Partikelmoment μ_p nach LANGEVIN-Anpassung im Vergleich zu den Partikelgrößen laut XRD.

$\langle d_{XRD} \rangle$ / nm	μ_p / ErgG ⁻¹	$\langle d_L \rangle$ / nm	R ²
3	$4,45 \cdot 10^{-18}$	4,4	0,9997
3,4	$6,8 \cdot 10^{-18}$	5,1	0,9997
5	$1,01 \cdot 10^{-17}$	5,8	0,9991
7,4	$1,77 \cdot 10^{-17}$	7	0,9928

Abb. 75: Feldabhängige Magnetisierung bei 60 K von 7,4 nm großen CoCr₂O₄-Partikeln (400 °C, 22,75 h) mit Anpassung nach LANGEVIN (rot).

Die über die LANGEVIN-Funktion ermittelten Partikelgrößen stimmen gut mit denen überein, welche über die SCHERRER-Gleichung aus Röntgenpulverdiffraktogrammen bestimmt wurden. Lediglich bei Partikeln < 4 nm sind leichte Abweichungen vorhanden. Diese weisen einen erhöhten Anteil an Nebenphasen auf (Kap. 5.2.1.5), welche die leichten Abweichungen verursachen könnten.

5.2.1.11.2 Einfluss der Partikelgröße auf den Magnetismus von Co_{1+x}Cr_{2-x}O₄ (x = 0-2)

Neben CoCr₂O₄ wurden auch andere Zusammensetzungen des Cobaltchromits auf größenabhängige

magnetische Eigenschaftsänderungen hin untersucht. Schon die Volumenphasen des Mischphasenbereichs von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ sind bisher nur wenig auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht worden^[11, 16, 17, 18]. Nanokristalline Phasen des Mischbereichs sind allgemein wenig, meist hinsichtlich katalytischer Eigenschaften^[158, 163], untersucht worden. Über die magnetischen Eigenschaften konnten keine Berichte gefunden werden. Nachfolgend werden die magnetischen Kenndaten von nanokristallinem $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$, wie Ordnungstemperatur, effektives magnetisches Moment und CURIE-WEISS-Temperatur, im Vergleich zum Volumenmaterial vorgestellt. Weiterhin werden die Austauschintegrale der magnetischen Wechselwirkungen über das LOTGERING-Modell bestimmt und die Partikel hinsichtlich superparamagnetischen Verhalten charakterisiert.

Abb. 76 zeigt den Verlauf der molaren temperaturabhängigen Magnetisierung der Volumenphase im Vergleich zu 7 nm großen Proben drei unterschiedlicher Zusammensetzungen ($x = 0,5$; 1; 1,75) von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$.

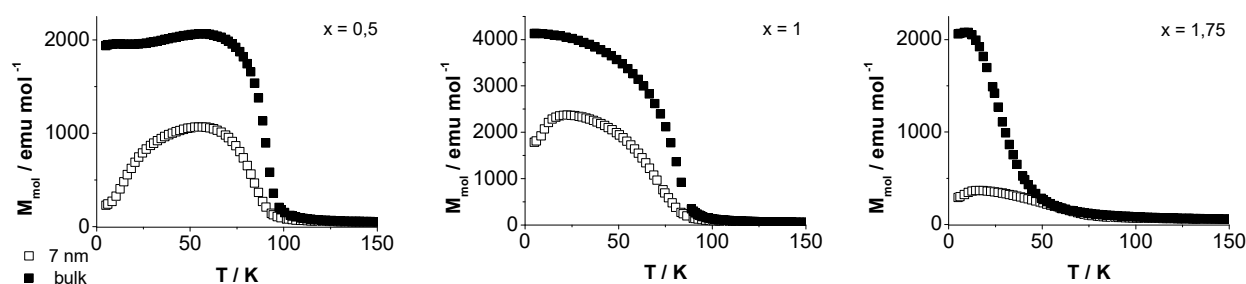


Abb. 76: Verlauf der molaren temperaturabhängigen Magnetisierung (zfc; 5000 Oe) für 7 nm Partikel (\square) im Vergleich zur Volumenphase (\blacksquare) für drei unterschiedliche Cobaltchromitspinelle.

Unabhängig von der vorgegebenen Zusammensetzung besitzen die Nanopartikel eine schwächere maximale Magnetisierung gegenüber der Volumenphase. Dies war auch schon bei der Phase $x = 0$ der Fall (Abb. 67) und wurde dort mit einem Oberflächeneffekt in Zusammenhang gebracht. Durch die bei Nanopartikeln erhöhte Anzahl an Oberflächenatomen, welche häufig eine gegenüber Atomen im Partikelinneren andere Koordination aufweisen, können sich neue konkurrierende magnetische Wechselwirkungen ergeben. Diese können zu Effekten wie z.B. *spin-canting* führen und die resultierende Magnetisierung senken^[161, 162].

Tab. 19: Magnetische Kenndaten T_C , μ_{eff} und Θ_{CW} der Volumenphase und 7 nm großen $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ mit einem x von 0,5, 1 und 1,75.

x	$\langle d \rangle / \text{nm}$	$a / \text{\AA}$	T_C / K	μ_{eff} / μ_B	$\Theta_{\text{CW}} / \text{K}$
0,5	7	8,265(5)	84	5,99(1)	-343(3)
	bulk	8,2734(1)	92	6,24(2)	-364(3)
1	7	8,196(4)	73	5,42(2)	-234(3)
	bulk	8,2060(3)	80	5,62(2)	-244(4)
1,75	7	8,0948(8)	50	4,83(1)	-132(2)
	bulk	8,11318(5)	25	5,01(1)	-135(1)

Die CURIE-Temperatur (Abb. 77, Tab. 19) der nanokristallinen Phasen liegt zunächst unterhalb derer der Volumenphase. Wie schon zuvor (Abb. 69) kann ein Einfluss der spezifischen Oberfläche, bzw. den fehlgeordneten Oberflächenatomen erfolgen. Zum anderen liefert auch der erhöhte Cobaltgehalt der nanokristallinen Phasen gegenüber der Zielzusammensetzung einen Beitrag. Beim cobaltreichen Spinell ($x = 1,75$) kommt es zu einem gegenteiligen Effekt, hier liegt die Ordnungstemperatur oberhalb derjenigen der Volumenphase. Mit zunehmendem Cobaltgehalt des Spinells sinkt auch die Ausprägung der ferrimagnetischen Signatur und es treten Charakteristika eines Spin-Glases auf (Kap. 5.1.6.2). Es ist damit fraglich ob bei dem Spinell mit x von 1,75 noch eine ferrimagnetische Ordnung vorliegt. Die höhere Ordnungstemperatur der nanokristallinen Phase gegenüber der Volumenphase ist im Allgemeinen ungewöhnlich, ein Grund dafür könnte das Vorliegen von Superparamagnetismus bei der nanokristallinen Phase sein, worauf am Ende des Kapitels noch eingegangen wird.

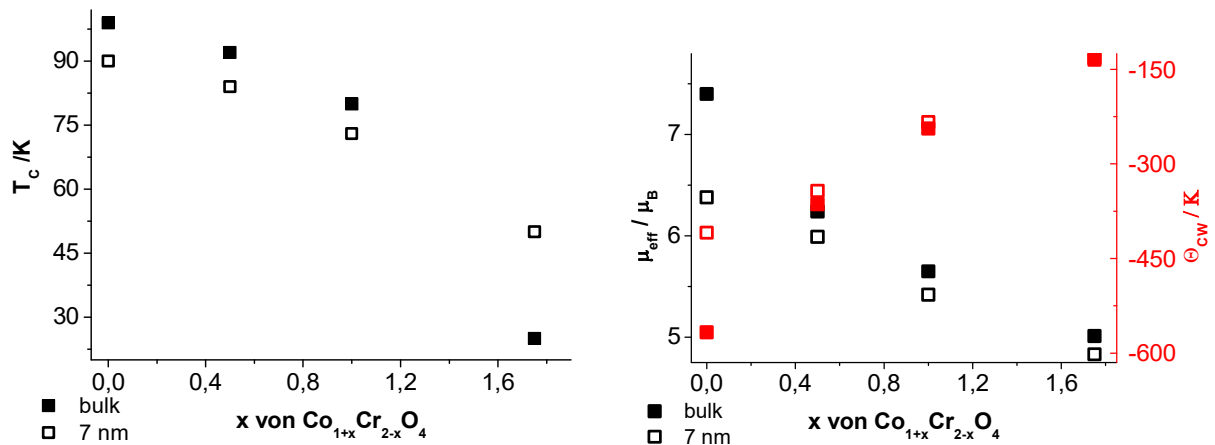


Abb. 77: Ordnungstemperatur T_C (links) sowie effektives magnetisches Moment und CURIE-WEISS-Temperatur (rechts) der Volumenphase (■) und 7 nm großen Partikeln (□) von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ in Abhängigkeit der Zusammensetzung.

Das effektive magnetische Moment und die CURIE-WEISS-Temperatur der Volumenphase zeigen im Vergleich zu den nanokristallinen Phasen mit zunehmendem Cobaltgehalt eine geringere Differenz. Die Differenz zwischen Volumen- und nanokristalliner Phase wird zu einem Teil auf die Veränderung des

n_{Co}/n_{Cr} -Stoffmengenverhältnisses hin zu einem höheren Cobaltgehalt mit Verringerung der Partikelgröße zurückgeführt. Wird von vornherein eine cobaltreiche Phase verwendet, verringert sich der Einfluss durch das Chromdefizit. Durch die Verringerung der Partikelgröße erfolgt nur ein geringfügiger Einfluss auf die Zusammensetzung des Spinells, welche das magnetische Verhalten des Cobaltchromits verändern kann.

Im Hochtemperaturbereich wurde die Magnetisierungskurve auf der Grundlage des LOTGERING-Modells angepasst und die Austauschintegrale ermittelt. Wie zuvor bei $nc-CoCr_2O_4$ wurde für die Anpassung die CURIE-WEISS-Temperatur aus der CURIE-WEISS-Anpassung vorgegeben. Weiterhin wurde für die Berechnung der C_B -Wert für die dem jeweiligen Gitterparameter a entsprechende Zusammensetzung eingesetzt. Abb. 78 zeigt beispielhaft für vier Zusammensetzungen die Austauschintegrale der drei magnetischen Wechselwirkungen des Spinells der Volumenphase im Vergleich zu einer 7 nm großen Probe.

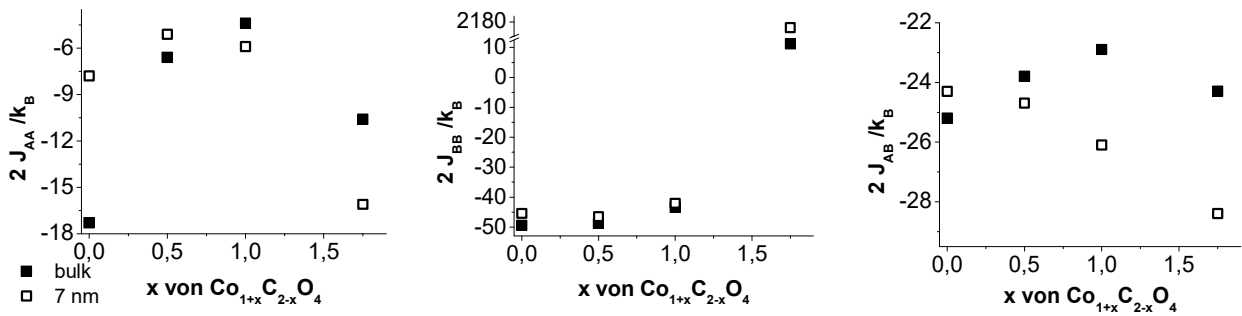


Abb. 78: Über das LOTGERING-Modell erhaltene Austauschintegrale für die Wechselwirkungen zwischen und unterhalb der Untergitter von Cobaltchromit in Abhängigkeit der Zusammensetzung sowie Vergleich einer 7 nm großen Phase (□) zum Volumenmaterial (■).

Für J_{AA} kehrt sich ab $x = 1$ der Verlauf um und J_{AA} der nanokristallinen Phasen wird stärker gegenüber der Volumenphase. J_{BB} , zeigt nur bei der Probe mit $x = 0$ und 1,75 Unterschiede zwischen Volumen- und nc-Phase, bei $x = 0$ ist der Wert für die Nanopartikel leicht geringer. Für $x = 1,75$ ist ein drastischer Unterschied vorhanden, hier kann jedoch die Auswertemethodik aufgrund des sehr hohen Cobaltgehalts des Spinells fehlerbehaftet sein. Für J_{AB} erhöht sich ab $x = 1$ die Diskrepanz zwischen den Werten des Volumenmaterials und denen der nanokristallinen Phasen. Klare Trends für einen unterschiedlichen Verlauf der Austauschintegrale der Nanopartikel im Vergleich zur Volumenphase über den Mischbereich des Cobaltchromitspinells sind jedoch nicht vorhanden.

5.2.1.11.3 Superparamagnetisches Verhalten

Für den Cobaltchromitspinell CoCr_2O_4 werden Anzeichen für superparamagnetisches Verhalten berichtet^[4, 15, 22, 67]. Die dort angegebene Blocking-Temperatur im Bereich von 50-60 K ist in Übereinstimmung mit dem gefundenen s-förmigen Verlauf der feldabhängigen Messung zwischen 50-70 K (Kap. 5.1.6.1, S. 103), welcher mit einer LANGEVIN-Anpassung beschrieben werden konnte. Es erfolgt für die nanokristallinen Partikel von CoCr_2O_4 keine ausgeprägte Verschiebung der Blocking-Temperatur in Abhängigkeit von der Feldstärke. In Abhängigkeit von der Partikelgröße verschiebt sich jedoch die Blocking-Temperatur, was auch mit der abnehmenden CURIE-Temperatur und dem damit einhergehenden Verschieben der antiferromagnetischen Signaturen mit Größenverringern auf Grund von einem größeren $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ -Stoffmengenverhältnis korreliert. Mit zunehmenden Cobaltanteil von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ verringert sich der antiferromagnetische Einfluss durch die Cr-Ionen und ab $x \geq 0,5$ sind die antiferromagnetischen Signaturen nicht mehr detektierbar. Cobaltreiche Volumenphasen des Cobaltchromits weisen Verhaltensweisen eines Spin-Glases (Kap. 5.1.6.2) auf. Verringert man bei diesen die Partikelgröße, so ergeben sich deutliche größen- sowie auch feldabhängige Änderungen der Lage der Blocking-Temperatur, wie in Abb. 79 am Beispiel des Spinells Co_2CrO_4 belegt.

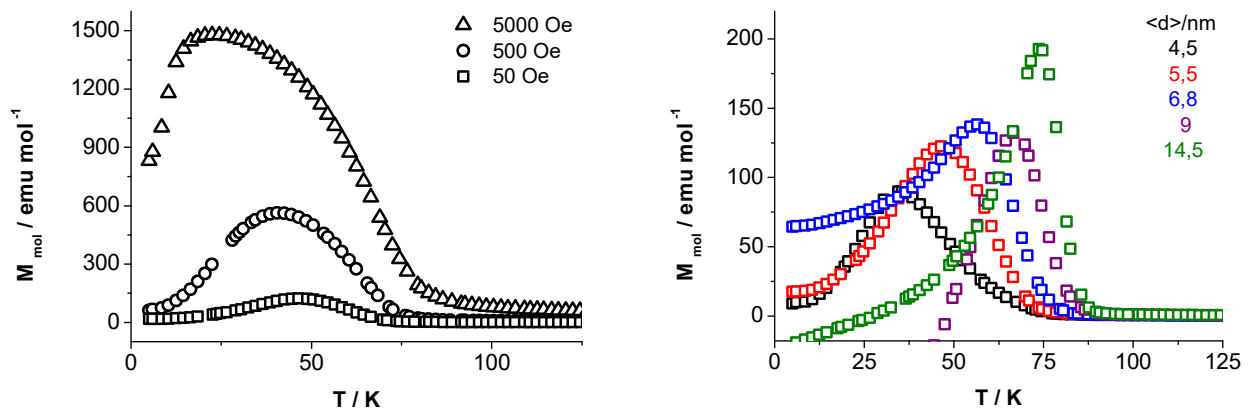


Abb. 79: Links: Temperaturabhängige molare Magnetisierung (zfc) von 5,5 nm großen Co_2CrO_4 -Partikeln (280 °C, 5 h) in Abhängigkeit vom Feld. Rechts: Temperaturabhängige molare Magnetisierung (zfc, $H = 50$ Oe) von Co_2CrO_4 in Abhängigkeit der Partikelgröße.

Mit zunehmender Feldstärke bzw. mit abnehmender Partikelgröße verschiebt sich die Blocking-Temperatur zu niedrigeren Temperaturen, wie man es für superparamagnetische Materialien erwartet (Kap. 3.2.2.1). Dieses Verhalten liegt auch bei weiteren cobaltreichen Cobaltchromitspinellen vor und ist beispielhaft für einige Proben in Abb. 80 anhand einer NÉEL-WOHLFARTH-Auftragung abgebildet.

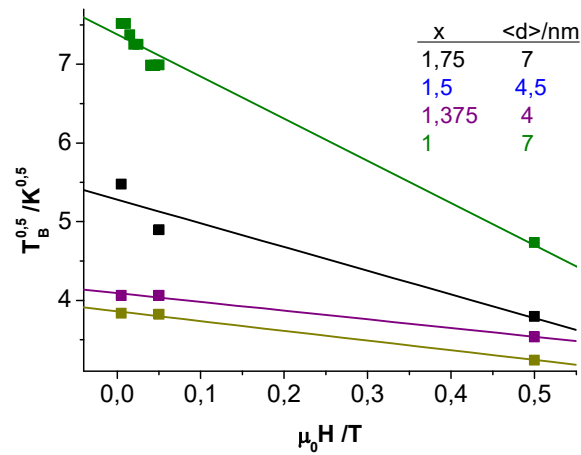


Abb. 80: NÉEL-WOLFARTH-Auftragung der Blocking-Temperatur in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke für $nc\text{-Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ für verschiedene $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ -Stoffmengenverhältnisse.

In Abb. 81 ist die Verschiebung der Blocking-Temperatur in Abhängigkeit von der Feldstärke über die NÉEL-WOLFARTH-Beziehung zur Bestimmung der Anisotropiefeldstärke und der Nullfeldblocking-Temperatur nach

$$\sqrt{T_B} = \sqrt{T_{B0}} - \sqrt{T_{B0}} \frac{H}{H_A} \quad (60)$$

für verschiedene Partikelgrößen von Co_2CrO_4 aufgetragen.

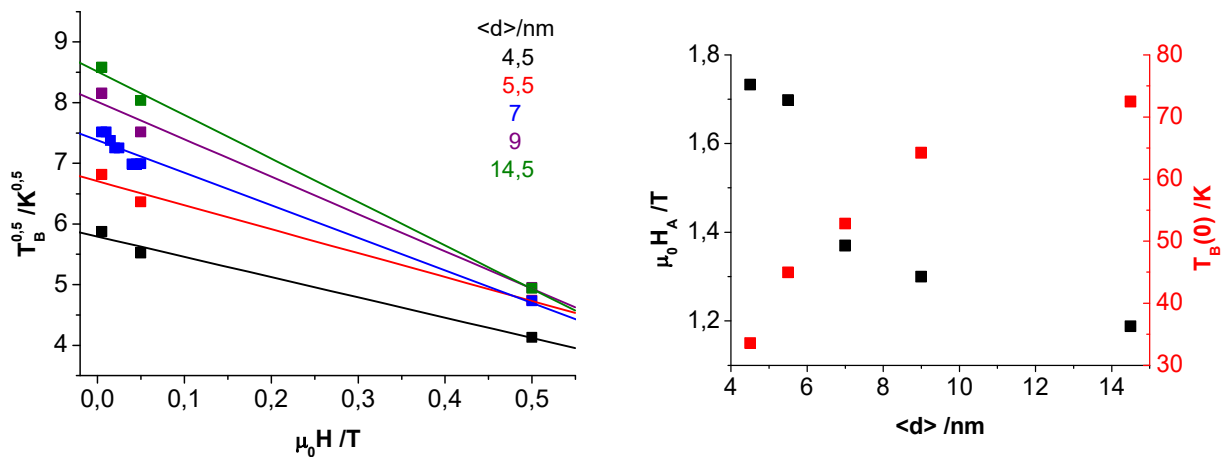


Abb. 81: Links: NÉEL-WOLFARTH-Auftragung der Temperaturabhängigkeit der Blocking-Temperatur von der magnetischen Feldstärke $nc\text{-Co}_2\text{CrO}_4$ für verschiedene Partikelgrößen. Rechts: Entwicklung der Nullfeldblockingtemperatur und der Anisotropiefeldstärke von $nc\text{-Co}_2\text{CrO}_4$ in Abhängigkeit der Partikelgröße.

In Abhängigkeit der Partikelgröße ergeben sich deutliche Änderungen. Die Nullfeldblocking-

Temperatur sinkt und die Anisotropiefeldstärke steigt mit abnehmender Partikelgröße. Dies ist übereinstimmend mit dem erwarteten Verhalten eines Superparamagneten (Kap. 3.2.2.1), nach dem höhere Felder die superparamagnetische Relaxation erleichtern sowie die Anisotropieenergie proportional zum Partikelvolumen ist.

5.2.1.11.4 Zusammenfassung der magnetischen Eigenschaften von nc- $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$

Magnetisch weisen mittels Sol-Gel-Route hergestellte nanokristalline Phasen von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ teils deutliche Eigenschaftsänderungen gegenüber der Volumenphase auf. Alle Zusammensetzungen des Spinells weisen eine deutlich geringere maximale molare Magnetisierung mit Partikelgrößenreduktion auf. Die steigende Anzahl an Oberflächenatomen, welche häufig eine abweichende Koordination aufweisen, kann zu vermehrt fehlgeordneten Spins und so, z.B. über *spin-canting*, zu einer Reduktion der Magnetisierung führen. Bei dem Spinell der Zielzusammensetzung CoCr_2O_4 , bei dem neben der CURIE-Temperatur T_C auch noch die spiralmagnetische Ordnung T_S und der inkommensurable zu kommensurable Übergang T_L vorliegen, nimmt mit kleinerer Partikelgröße schnell die Ausprägung der eintretenden Ordnung ab. Unterhalb von 15 nm ist eine Zuordnung der Ordnungstemperaturen T_S und T_L nicht mehr möglich. Für die Ausbildung der spiralmagnetischen Anordnung bei T_S und T_L muss eine langreichweitige magnetische Wechselwirkung vorliegen. Vermehrte Fehlordnung und die Reduktion der Partikelgröße in oder unterhalb des Bereichs der Ausdehnung der spiralmagnetischen Ordnung bedingt das Ausbleiben dieser Ordnungsphänomene.

Die CURIE-Temperatur verschiebt sich von 100 K bei Partikeln <15 nm zu niedrigeren Temperaturen, bis hin zu 83 K bei 5 nm großen Partikeln ($x = 0$). Dieser Effekt wird durch die Bildung eines cobaltreicheren Spinells mit kleinerer Partikelgröße hervorgerufen und weist entsprechend der Volumenphasen mit zunehmendem Cobaltanteil eine magnetische Verdünnung und damit eine geringere CURIE-Temperatur auf. Das Chromdefizit mit abnehmender Partikelgröße beeinflusst auch die CURIE-WEISS-Temperatur Θ_{CW} und das effektive magnetische Moment μ_{eff} und führt zu einer Zu- und einer Abnahme der Werte. Variiert man die Zielzusammensetzung von Cobaltchromit, so nimmt die Ausprägung der Änderungen mit zunehmenden Cobaltgehalt ab, da sich das durch die Partikelgrößenverringering bedingte Chromdefizit aufgrund des von vornherein geringeren Chromgehalt weniger stark auswirkt. Neben dem Einfluss des partikelgrößenabhängigen $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ Stoffmengenverhältnisses auf die magnetischen Eigenschaften, erfolgt noch eine weitere Beeinflussung durch Nebenphasen. So erfolgt eine weitere magnetische Verdünnung des Materials durch die Bildung

von Cr^{+6} -Verbindungen.

Die über das LOTGERING-Modell bestimmten Austauschintegrale von $\text{nc-Co}_2\text{CrO}_4$ werden bei Größenreduktion des Spinells bis zu 15 nm nicht beeinflusst. Unterhalb von 15 nm wird für alle drei magnetischen Wechselwirkungen eine Abnahme aufgrund von Fehlordnung bzw. einer abweichenden Zusammensetzung gefunden.

Bei den nanokristallinen Phasen liegt bei feldabhängiger magnetischer Messung bei 10 K eine Hysterese mit geringerer Koerzitivfeldstärke und Remanenz vor als bei der Volumenphase. Nanopartikel zeigen superparamagnetisches Verhalten. Im Bereich von 50-70 K wird ein s-förmiger Verlauf ohne Hysterese erhalten, welcher mit dem LANGEVIN-Modell beschrieben werden kann. Die darüber für $\text{nc-CoCr}_2\text{O}_4$ bestimmte Partikelgröße stimmt gut mit der über die SCHERRER-Gleichung ermittelten überein. Am Beispiel des Spinells Co_2CrO_4 wurde die Verschiebung der Blocking-Temperatur in Abhängigkeit von der Partikelgröße und des Feldes gezeigt. Es erfolgt eine Verringerung der Nullfeldblocking-Temperatur und eine Erhöhung der Anisotropiefeldstärke mit abnehmender Partikelgröße, wie es für superparamagnetische Materialien üblich ist.

Es werden umfangreiche Eigenschaftsänderungen durch die Reduktion der Partikelgröße von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ beobachtet. Eine klare Trennung der größen- und zusammensetzungsabhängigen Effekte ist bei nanokristallinem Cobaltchromit jedoch nicht trivial. Teils gibt es signifikante Einflüsse durch die von der Volumenphase abweichende Zusammensetzung der Nanopartikel. Änderungen der Ordnungstemperatur T_C , des effektiven magnetischen Moments, der CURIE-WEISS-Temperatur sowie die magnetischen Austauschintegrale von $\text{nc-CoCr}_2\text{O}_4$ korrelieren mit der spezifischen Oberfläche. Damit folgen diese Änderungen dem fundamentalen Prinzip der Nanowissenschaften.

5.2.2 Nanokristallines CoCr_2O_4 hergestellt über eine *top-down*-Methode

Da sich über die Sol-Gel-Route nach PECHINI keine phasenreinen nanokristallinen Cobaltchromit-spinelle in der vorgegebenen Zusammensetzung und Partikelgröße (<40 nm) herstellen ließen, wurde eine weitere Herstellungsmethode über einen *top-down*-Ansatz gewählt. Zur Synthese fremdphasenreiner nanokristalliner Partikel von CoCr_2O_4 wurde die über die Sol-Gel-Route hergestellte phasenreine Volumenphase tribomechanisch in einer Planetenkugelmühle nachbehandelt. Nachfolgend werden die Einflüsse von variierenden Syntheseparametern aufgeführt. Anschließend werden die größenabhängigen Eigenschaftsänderungen der nanokristallinen Proben vorgestellt. Es erfolgte eine strukturelle Untersuchung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie, weiterhin

wurden Pyknometrie, Sorptionsmessungen und elektronenmikroskopische Aufnahmen durchgeführt. Die magnetischen Eigenschaften des Spinells wurden mittels SQUID-Magnetometrie analysiert.

5.2.2.1 Einfluss der Syntheseparameter auf die Partikelgröße von CoCr_2O_4

Um die Einflüsse der Syntheseparameter auf die erhaltenen Partikel von CoCr_2O_4 zu ermitteln wurden systematisch die Parameter der tribomechanischen Behandlung variiert. Betrachtet wurde dabei der Kugeldurchmesser bei 3 und 0,5 mm, die Umdrehungszahl bei 500, 650 und 800 rpm, das Massenverhältnis von Probe zu Kugel von 1/27 und 4,5/27, die Mahldauer von 5 min bis hin zu 30 h sowie Trockenmahlen zu mahlen in Suspension.

In Abb. 82 ist die Entwicklung der Röntgenpulverdiffraktogramme in Abhängigkeit der Behandlungsdauer bzw. der Partikelgröße von Cobaltchromit nach tribomechanischer Nachbehandlung dargestellt.

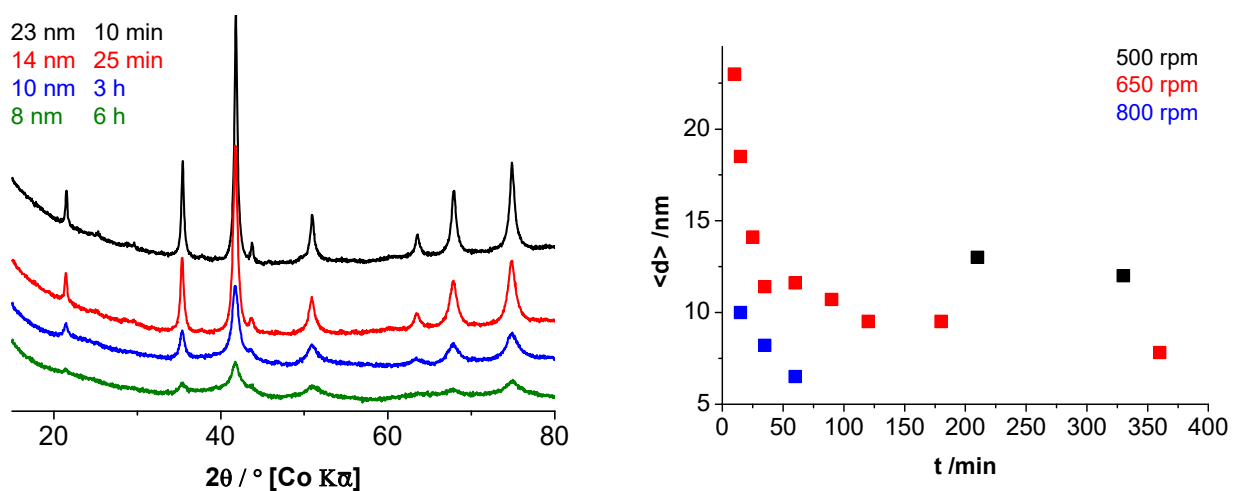


Abb. 82: Links: Entwicklung der Röntgenpulverdiffraktogramme von tribomechanisch behandeltem CoCr_2O_4 (650 rpm, $d_k = 3\text{ mm}$, Probe/Kugel-Verhältnis 1/27) bei unterschiedlicher Behandlungsdauer und resultierender Partikelgröße. Rechts: Einfluss der Umdrehungen/min bei der tribomechanischen Behandlung von CoCr_2O_4 auf die mittlere Partikelgröße.

Mit zunehmender Behandlungsdauer nimmt die Partikelgröße ab, die mittlere Partikelgröße wurde dabei über die SCHERRER-Gleichung bestimmt. Variation der Umdrehungen/min führt mit zunehmender Umdrehungszahl zu kleineren Partikeln sowie einer schnelleren Zerkleinerung. Hohe Umdrehungszahlen begünstigen jedoch die Amorphisierung der Substanz bzw. die Bildung von Nebenphasen (Abb. 83, rechts).

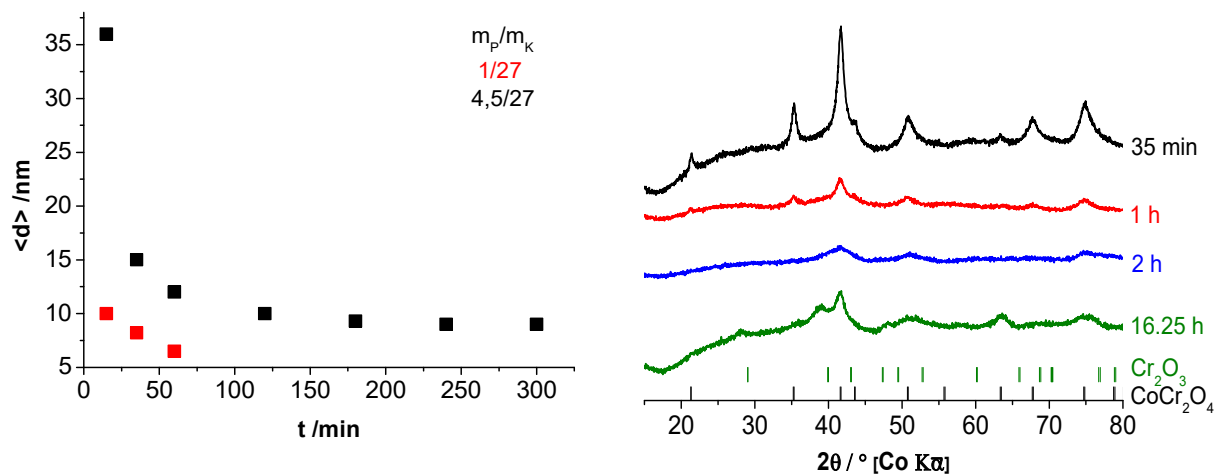


Abb. 83: Links: Entwicklung der Partikelgröße von tribomechanisch behandeltem CoCr_2O_4 (800 rpm, $d_K = 3\text{ mm}$) bei einem Probe/Kugel-Verhältnis m_P/m_K von 1/27 und 4,5/27. Rechts: Entwicklung der Röntgenpulverdiffraktogramme von tribomechanisch behandeltem CoCr_2O_4 (800 rpm, $d_K = 3\text{ mm}$, Probe/Kugel-Verhältnis 1/27) bei unterschiedlicher Behandlungsdauer.

Erhöht man das Massenverhältnis von Probe zu Kugel von 1/27 auf 4,5/27 wird eine langsamere Zerkleinerung erreicht und eine Amorphisierung ist auch nach 5 h Behandlung bei 800 rpm noch nicht detektierbar.

Verringert man den Kugeldurchmesser von 3 auf 0,5 mm (Abb. 84, 500 rpm, Probe/Kugel-Verhältnis 1/27) erfolgt eine deutlich langsamere Zerkleinerung. Auch nach 20 h tribomechanischer Behandlung sind die Partikel noch 28 nm groß.

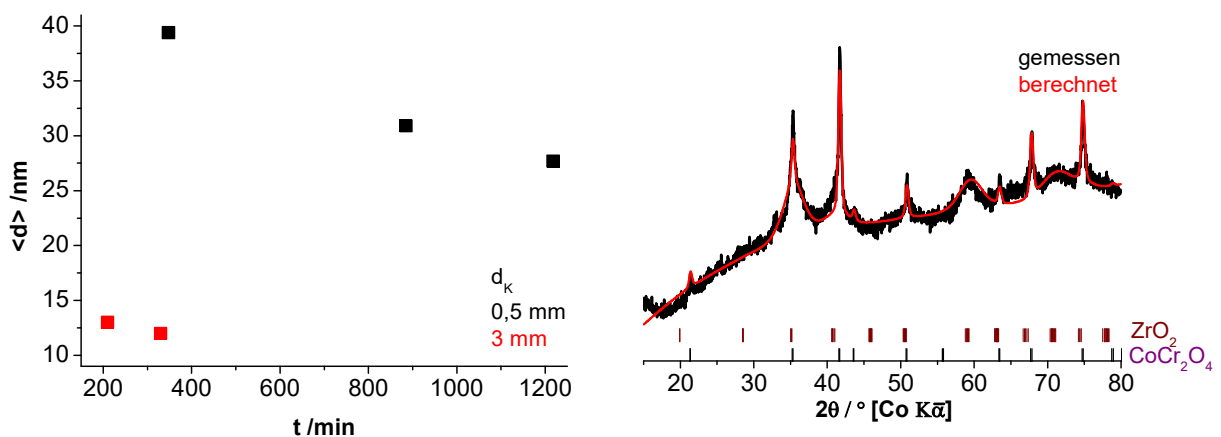


Abb. 84: Links: Entwicklung der Partikelgröße von tribomechanisch behandeltem CoCr_2O_4 (500 rpm, Probe/Kugel-Verhältnis 1/27) bei einem Kugeldurchmesser d_K von 0,5 und 3 mm. Rechts: Röntgenpulverdiffraktogramm von in Suspension (2 ml H_2O) tribomechanisch behandeltem CoCr_2O_4 (1 h, 800 rpm, $d_K = 3\text{ mm}$, Probe/Kugel-Verhältnis 1/27).

Bei tribomechanischer Behandlung von CoCr_2O_4 in Suspension (2 ml H_2O), erfolgt deutlicher Abrieb

des Mahlbechers, was zur Verunreinigung der Probe mit ZrO_2 führt (Abb. 84). Die behandelten Partikel werden auch nach 1 h Behandlung bei 800 rpm kaum kleiner. Das Mahlen in Suspension ist also nicht geeignet um die Partikel zu zerkleinern.

Unter Berücksichtigung der Einflüsse der Syntheseparameter, stellt sich, unter Beachtung der Reinheit der Proben sowie dem zugänglichen Partikelgrößenbereich und der Kontrolle der erhaltenen Partikelgröße, eine Trockenmahlung mit einer Umdrehungszahl von 650 rpm und einem Kugeldurchmesser von 3 mm als empfehlenswert zur Synthese von nc- CoCr_2O_4 heraus.

5.2.2.2 Größenabhängige Eigenschaften von nc- CoCr_2O_4

Die hier vorgestellten größenabhängigen Eigenschaften des nc- CoCr_2O_4 beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf Proben, welche bei 650 rpm, einem Probe/Kugel-Verhältnis von 1/27 und einem Kugeldurchmesser von 3 mm bei unterschiedlichen Behandlungszeiten trocken gemahlen wurden.

Mittels RIETVELD-Anpassung wurde die mittlere Partikelgröße aus der SCHERRER-Gleichung bestimmt sowie die erhaltenen Proben auf strukturelle Veränderungen hin untersucht. In Abb. 85 ist beispielhaft die Anpassung für 11 nm große Partikel von CoCr_2O_4 gezeigt.

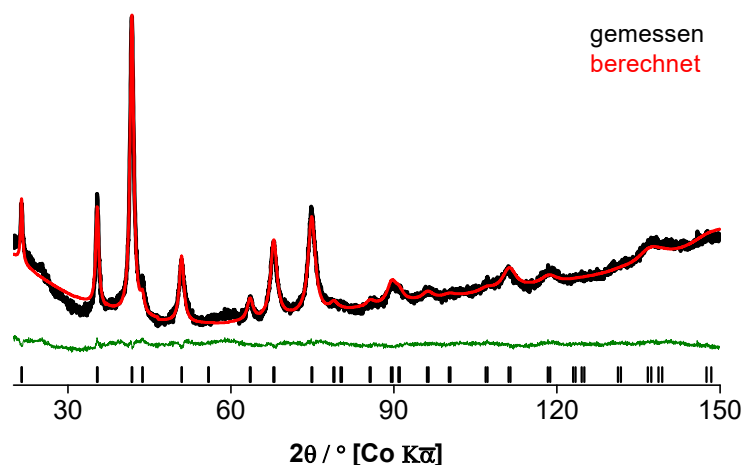


Abb. 85: RIETVELD-Anpassung (rot) an das Röntgenpulverdiffraktogramm von über mechanische Behandlung (650 rpm, $d_k = 3\text{ mm}$, Probe/Kugel-Verhältnis 1/27, $t = 1,5\text{ h}$) erhaltenen 11 nm großen Partikeln von CoCr_2O_4 mit Differenzplot (grün) und darunter Kennzeichnung der BRAGG-Orte. $a = 8,3327(9)\text{ \AA}$, $R_{\text{WP}} = 0,613\%$.

Tribomechanisch behandelte Proben weisen im Diffraktogramm in der Regel einen sehr

unregelmäßigen Untergrund auf. Um über eine RIETVELD-Anpassung sinnvolle Strukturparameter zu erhalten erfolgt deshalb eine Untergrundkorrektur. In Tab. 20 sind die erhaltenen Strukturdaten in Abhängigkeit der Partikelgröße aufgeführt. Wie auch schon bei dem über die Sol-Gel-Route dargestellten Cobaltchromit, erfolgt aufgrund der starken Korrelation mit dem Auslenkungsparameter keine Verfeinerung des Besetzungsgrads. Bei den über die tribomechanische Route erhaltenen Partikeln <10 nm werden physikalisch keine sinnvollen Auslenkungsparameter B für Sauerstoff erhalten. Ebenfalls ergeben sich bei allen tribomechanisch behandelten Proben GOF-Werte < 1 . Dies deutet darauf hin, dass eine starke Korrelation zwischen gleichzeitig angepassten Parametern besteht und so keine optimale Strukturbestimmung möglich ist.

Tab. 20: Strukturdaten aus RIETVELD-Anpassungen an Röntgenpulverdiffraktogrammen von Cobaltchromit unterschiedlicher Partikelgröße.

$\langle d \rangle / \text{nm}$	$a / \text{\AA}$	x_{O}	$B_{\text{Co}} / \text{\AA}^2$	$B_{\text{Cr}} / \text{\AA}^2$	$B_{\text{O}} / \text{\AA}^2$	$d_{\text{Co-O}} / \text{pm}$	$d_{\text{Cr-O}} / \text{pm}$	$R_{\text{WP}} / \%$	GOF	$R_{\text{B}} / \%$
bulk	8,33338(6)	0,2409(3)	1,434(7)	1,095(5)	2,65(8)	193,5(3)	201,1(3)	1,705	1,951	2,147
23	8,3364(2)	0,2430(2)	1,465(7)	1,801(7)	1,85(7)	190,7(2)	202,7(2)	0,686	0,208	0,231
14	8,3351(5)	0,2415(2)	1,123(9)	1,292(8)	0,52(8)	192,8(2)	201,5(2)	0,675	0,219	0,225
11	8,3327(9)	0,2430(4)	3,14(1)	1,04(1)	0,7(1)	190,5(3)	202,7(3)	0,613	0,194	0,214
9,5	8,329(2)	0,2434(5)	3,90(2)	0,92(2)	0,1(1)	189,8(4)	202,9(4)	0,582	0,171	0,158
8	8,322(3)	0,252(1)	4,88(4)	2,73(5)	-3,5(2)	177,6(8)	209,5(8)	0,501	0,132	0,057

Der Gitterparameter des tribomechanisch behandelten Cobaltchromits erhöht sich zunächst leicht und sinkt dann wieder mit Partikelgrößenabnahme, so dass er sogar leicht unterhalb dem der Volumenphase liegt. Die zunächst eintretende Expansion des Gitters ist in Übereinstimmung mit Literaturberichten für partikelgrößenabhängige Gitterparameteränderungen bei oxidischen Materialien, ist jedoch nicht stark ausgeprägt. Die Verringerung des Gitterparameters wird nicht erwartet und könnte durch einsetzende Amorphisierung bedingt sein. Ein so signifikanter Einfluss wie er bei den über die Sol-Gel-Route hergestellten Partikeln bestimmt wurde (Kap. 5.2.1.3), liegt hier jedoch nicht vor. Der Parameter x des Sauerstoffs zeigt eine leichte Erhöhung nach tribomechanischer Behandlung, was unter anderem mit einer zunehmenden Kontraktion des Co-O-Abstands einhergeht. Die Auslenkungsparameter verringern sich mit Partikelgrößenabnahme für Chrom und Sauerstoff und nehmen bei Cobalt zu. Nicht berücksichtigt sind die Parameter der 8 nm großen Partikel, da hier deutliche Abweichungen gegenüber den vorherigen Proben mit physikalisch nicht erklärbaren Daten erhalten wurden. Aufgrund der zuvor angemerken Probleme der Verfeinerung ist auch die Aussagekraft der erhaltenen Trends fraglich. Grund hierfür kann die breite Partikelgrößenverteilung und starke Gitterverformung bei tribomechanischer Synthese von Nanopartikeln sein^[79]. Einsetzende Amorphisierung der Substanz trägt ebenfalls zu qualitativ schlechteren Diffraktogrammen bei.

In Abb. 86 ist die über zwei verschiedene Methoden ermittelte Gitterverformung der Kristalle in Abhängigkeit der Partikelgröße abgebildet. Die Gitterverformung wurde über einen WILLIAMSON-HALL-Auftragung (links) aus der Geradensteigung sowie eine modifizierte SCHERRER-Gleichung (Kap. 3.1.2.3) bestimmt. Qualitativ wird über beide Methoden ein ähnlicher Verlauf erhalten.

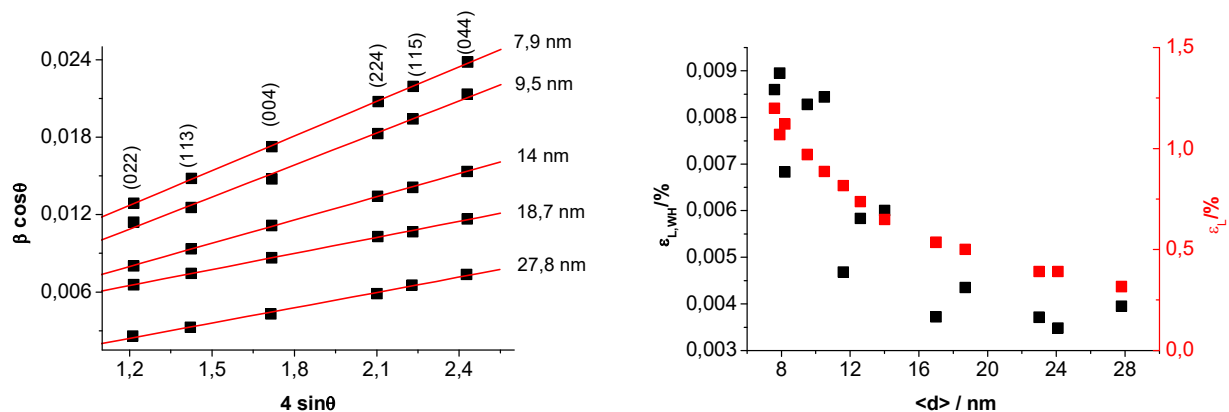


Abb. 86: Links: WILLIAMSON-HALL-Plot zur Bestimmung der Gitterverformung. Rechts: Gitterverformung der nanokristallinen Cobaltchromitpartikel in Abhängigkeit der Partikelgröße bestimmt über WILLIAMSON-HALL $\epsilon_{L,WH}(m)$ und die modifizierte Scherrer-Gleichung ϵ_L . Eingefügt ist der Vergleich zwischen der mittleren Partikelgröße nach SCHERRER ($\langle d_s \rangle$, schwarz) und der nach WILLIAMSON-HALL ($\langle d_{WH} \rangle$, rot).

Mit Abnahme der Partikelgröße nimmt die Gitterverformung aufgrund vermehrter Strukturdefekte zu^[79]. Die über die SCHERRER-Gleichung bestimmten Werte liegen in der selben Größenordnung wie die nach der PECHINI-Route hergestellten Zink- und Cobaltchromitpartikel (Kap. 5.3.1 und 5.2.1.4). Bei den über die WILLIAMSON-HALL-Methode ermittelten Werten ergeben sich jedoch Unterschiede. Für Zink- und auch Cobaltchromitpartikel, hergestellt nach PECHINI, werden deutlich geringere Werte erhalten als für die tribomechanisch hergestellten Cobaltchromitpartikel. Eine erhöhte Gitterverformung für tribomechanisch synthetisierte Partikel ist literaturbekannt und entspricht der Erwartung^[79]. Die erhöhte Gitterverformung äußert sich auch in einer starken Differenz der über SCHERRER und über WILLIAMSON-HALL bestimmten mittleren Partikelgröße (Abb. 87), wobei die über WILLIAMSON-HALL bestimmte Partikelgröße meist deutlich über dem Größenbereich liegt welcher aus XRD bestimmt werden kann. Aufgrund der erhöhten Gitterverformung ist es jedoch fraglich wie zuverlässig die über die SCHERRER-Gleichung ermittelten Partikelgrößen sind.

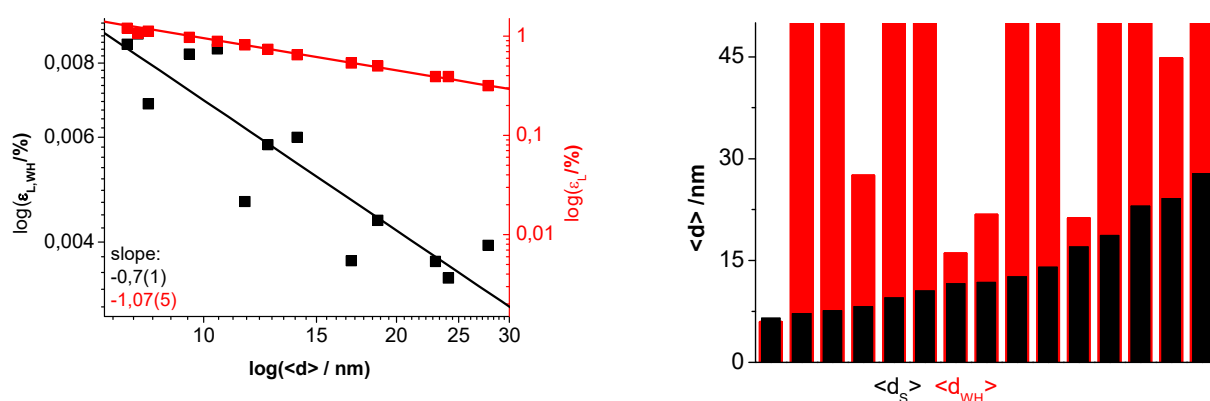


Abb. 87: Rechts: Doppeltlogarithmische Auftragung der Gitterverformung von Cobaltchromit nach WILLIAMSON-HALL (schwarz) und SCHERRER (rot). Links: Vergleich zwischen der mittleren Partikelgröße nach SCHERRER ($\langle d_s \rangle$, schwarz) und der nach WILLIAMSON-HALL ($\langle d_{WH} \rangle$, rot) von Cobaltchromit.

Eine doppeltlogarithmische Auftragung der Gitterverformung gegen die Partikelgröße weist für die über die SCHERRER-Methode bestimmte Verformung mit einer Steigung von $-1,07(5)$ eine Korrelation zu spezifischen Oberfläche auf. Wie auch bei den über die Sol-Gel-Route hergestellten Zink- und Cobaltchromitspinellen liegt für die über die WILLIAMSON-HALL-Methode bestimmte Gitterverformung diese Korrelation nicht vor.

Im Infrarotspektrum des nanokristallinen Cobaltchromits zeigen sich die typischen vier Banden des Spinells im Bereich von $190\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ (Abb. 88). Mit abnehmender Partikelgröße lässt die Ausprägung der Banden nach.

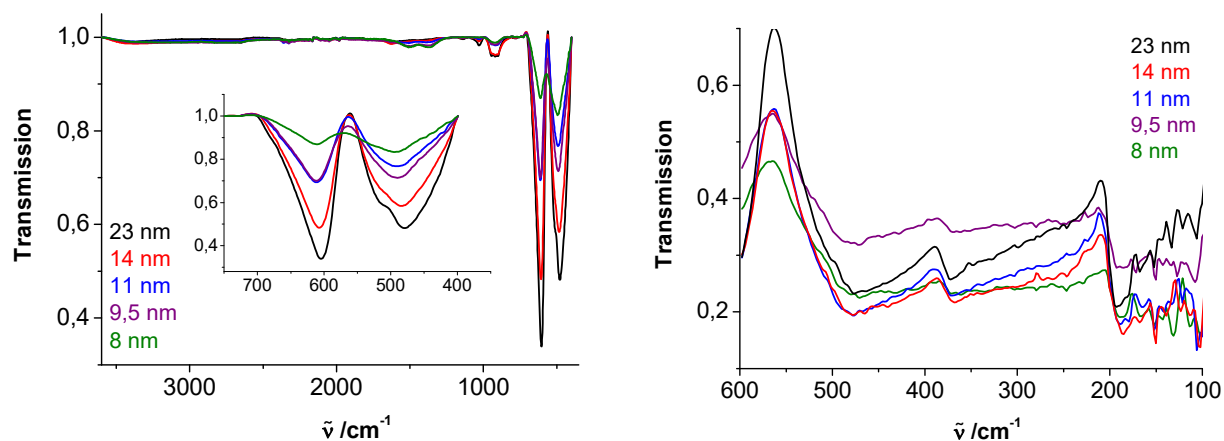


Abb. 88: Infrarotspektren der durch mechanische Nachbehandlung hergestellten Nanopartikel von CoCr_2O_4 im MIR- (links) und im FIR-Bereich (rechts) mit unterschiedlichen Partikelgrößen.

Wie in Tab. 21 aufgeführt ist, erfolgt eine leichte Rotverschiebung der beiden Banden im Bereich von $470\text{--}620\text{ cm}^{-1}$. Da aber im Allgemeinen sehr breite Banden aufgefunden werden, kann dies auch mit einer erschwerten Lokalisierung des Maximums zusammenhängen. Bei Banden im niederfrequenten

Bereich deutet sich eine bathochrome Verschiebung an, welche jedoch nur schwach ausgeprägt ist. Die breiten Banden sowie deren Verschiebung kann auf eine bei tribomechanischer Synthese gewöhnlich gefundene breite Partikelgrößenverteilung^[79] sowie auf eine erhöhte Gitterverformung zurückgeführt werden.

Tab. 21: Verlauf der vier Spinellbanden im IR-Spektrum in Abhängigkeit der Partikelgröße von CoCr_2O_4 .

$\langle d \rangle / \text{nm}$	$\tilde{\nu}_1 / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_2 / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_3 / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_4 / \text{cm}^{-1}$
bulk	602	472	376	194
23	605	480	372	190
14	607	486	368	187
11	611	491	370	189
9,5	611	489	372	192
8	611	493	372	190

An den Partikeln wurde, zur Bestimmung des Einflusses von Fehlstellen sowie eventuell schon vorliegendem amorphisierten Material in Abhängigkeit von der mittleren Partikelgröße die Dichte ermittelt. Abb. 89 zeigt die Dichte von CoCr_2O_4 in Abhängigkeit der Partikelgröße. Als rote Linie ist die gemessene Dichte der Volumenphase gekennzeichnet, welche sich röntgenographisch bei einem Gitterparameter von $a = 8,33338(6) \text{ \AA}$ zu $5,21 \text{ g/cm}^3$ ergibt.

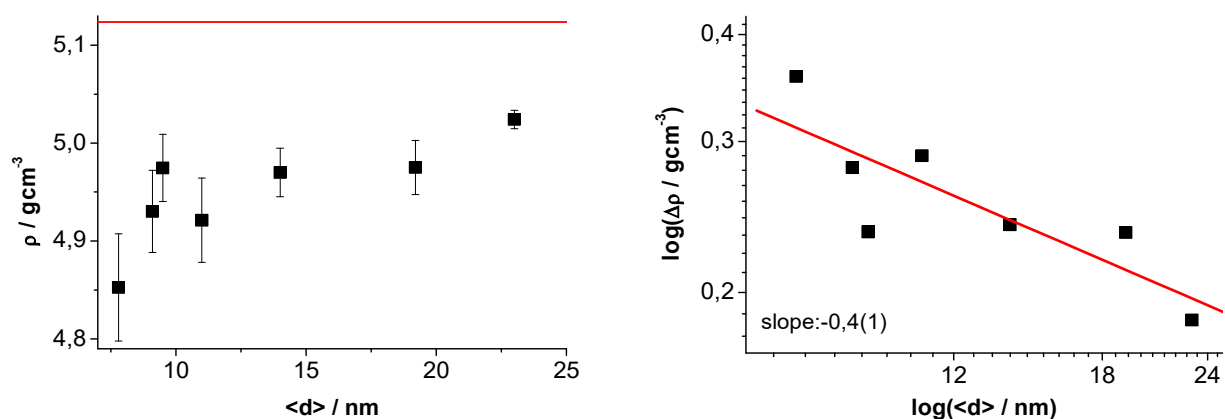


Abb. 89: Links: Die Dichte von CoCr_2O_4 in Abhängigkeit der Partikelgröße, im Vergleich dazu die gemessene Dichte der Volumenphase (rot). Rechts: Doppeltlogarithmische Auftragung der Differenz der Dichte zu der Volumenphase gegen die Partikelgröße nc- CoCr_2O_4 .

Allgemein ist die Dichteverringern nicht so stark ausgeprägt wie bei vergleichbarer Partikelgröße von Cobaltchromit, welches über die Sol-Gel-Route hergestellt wurde (Kap. 5.2.1.7). Die geringere pyknometrische Dichte kann unter anderem auf Defekte durch die zunehmender Gitterverformung zurückgeführt werden. Mit fortdauernder tribomechanischer Behandlung kann sich auch zusätzlich einsetzende Amorphisierung bemerkbar machen. Die Änderung der Dichte weist mit einer Steigung

von -0,4(1) bei doppeltlogarithmischer Auftragung keine Korrelation mit der spezifischen Oberfläche auf, es ist jedoch zu beachten das hier ein Einfluss durch die unzuverlässige Partikelgrößenbestimmung vorliegen kann.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen kristallographisch willkürlich agglomerierte Partikel. Nur vereinzelt lässt sich ein Partikel separieren und sich dessen Größe ermitteln (Abb. 90).

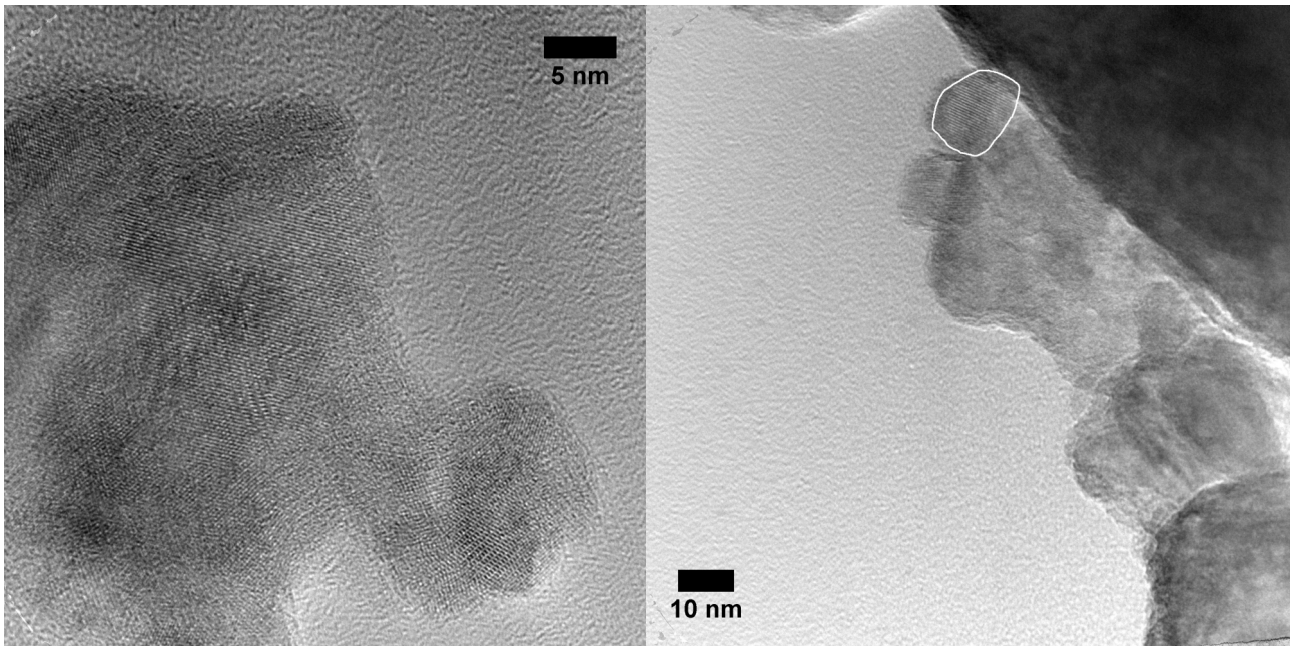


Abb. 90: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von 10 nm (laut XRD, 800 rpm, $d_K = 3\text{ mm}$, Probe/Kugel-Verhältnis 1/27, $t = 15\text{ min}$) von CoCr_2O_4 -Partikeln.

So bestimmte Partikelgrößen liegen in dem Bereich (10 nm), welcher nach der SCHERRER-Gleichung ermittelt wurde. Eine belastbare Partikelgrößenverteilung und somit eine Verifizierung der über die SCHERRER-Gleichung erhaltenen mittleren Partikelgröße konnte jedoch aufgrund der schlechten Separierbarkeit der Partikel nicht erhalten werden. Für gewöhnlich werden bei der Herstellung von Nanopartikeln in der Kugelmühle eher breite Partikelgrößenverteilungen erhalten^[79]. Weiterhin erhöht sich die Gitterverformung (Abb. 86), welche die Halbwertsbreite der Reflexe und damit auch die über die SCHERRER-Gleichung erhaltene Partikelgröße beeinflusst. Die erhaltenen größenabhängigen Eigenschaftsänderungen können also nicht als so spezifisch für eine gezielte Partikelgröße betrachtet werden, wie die der über die Sol-Gel-Route hergestellten Cobaltchromitpartikel und es wird jedoch der Trend mit abnehmender Partikelgröße aufgezeigt.

Die starke Agglomeration der Partikel wird auch durch Sorptionsmessungen bestätigt. Durch die tribomechanische Behandlung wird jegliche Porenstruktur zerstört und es sind keinerlei Hystereseeffekte bei den Sorptionsisothermen detektierbar (Abb. 91).

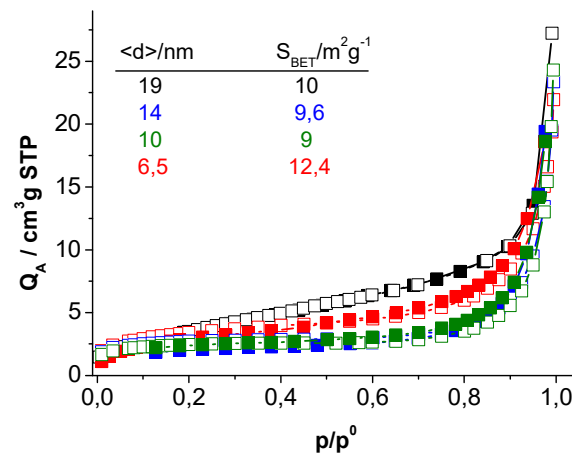


Abb. 91: Sorptionsisothermen von nc-CoCr₂O₄ bei unterschiedlicher Partikelgröße sowie darüber ermittelte BET-Oberflächen.

Weiterhin gibt es keinen Einfluss durch die Partikelgröße auf die ermittelte spezifische Oberfläche. Die spezifische Oberfläche von 9-13 m²/g liegt im Bereich der Volumenphase mit Partikeln >100 nm und belegt die transmissionselektronenmikroskopisch detektierte massive Agglomeration der Partikel. Die Sorptionsisothermen geben somit lediglich die Eigenschaften der erhaltenen Agglomerate wieder.

5.2.2.3 Magnetische Eigenschaften von nc-Co₂CrO₄

Die über tribomechanische Nachbehandlung erhaltenen nanokristallinen Phasen wurden temperaturabhängig mittels SQUID-Magnetometrie auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht. Zunächst werden die größenabhängigen Veränderungen im Vergleich zur Volumenphase berichtet und anschließend mit den über die Sol-Gel-Route erhaltenen nanokristallinen Phasen verglichen.

In Abb. 92 ist der allgemeine Verlauf der molaren Magnetisierung in Abhängigkeit der Partikelgröße abgebildet.

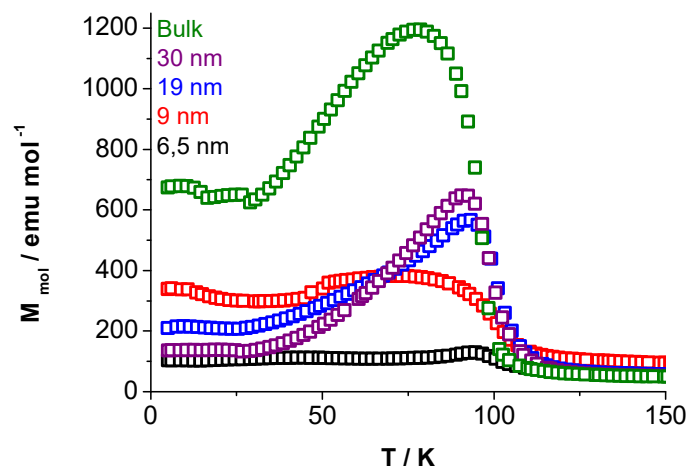


Abb. 92: Temperaturabhängige molare Magnetisierung bei 5000 Oe von mechanisch behandeltem CoCr_2O_4 unterschiedlicher Partikelgröße.

Wie schon zuvor bei dem über die Sol-Gel-Route hergestellten Cobaltchromit nimmt die maximale molare Magnetisierung mit abnehmender Partikelgröße ab. Wie auch dort (Kap. 5.2.1.11.1) kann dies zum einen an der erhöhten Anzahl an Oberflächenatomen mit einer anderen Koordination als Atome im Partikelinneren und dadurch magnetisch fehlgeordneten Spins liegen. Zum anderen kann auch die starke Gitterverformung zu konkurrierenden magnetischen Wechselwirkungen führen, welche die Magnetisierung reduzieren.

Die langreichweitigen Ordnungstemperaturen T_S und T_L sind nicht mehr detektierbar. In Abb. 93 ist dies anhand der 1. Ableitung der molaren Magnetisierung gezeigt.

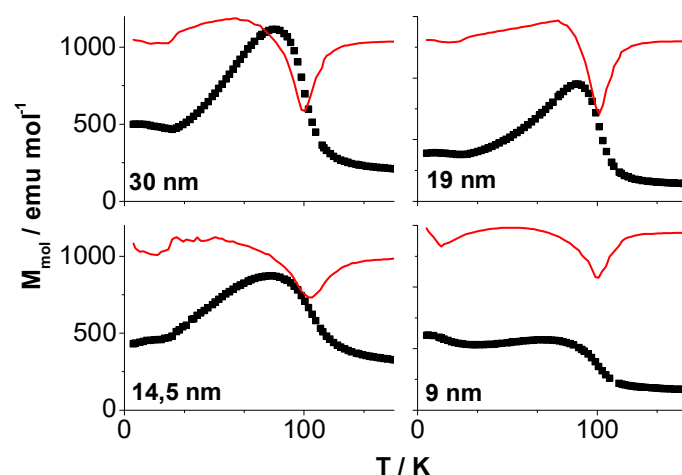


Abb. 93: Ermittlung der Ordnungstemperaturen über die 1. Ableitung (rot) der molaren Magnetisierung im Tieftemperaturbereich von CoCr_2O_4 in Abhängigkeit der Partikelgröße bei 50 kOe (30; 14,5 nm) bzw. 10 kOe (19; 9 nm).

Schon bei 30 nm großen Partikeln gibt es keinen Hinweis mehr auf eine spiralmagnetische Ordnung. Da mit 30 nm die Partikel noch so groß sind, dass sie die Ausdehnung spiralen magnetischen Ordnung nicht behindern sollten, könnte dies ein Effekt durch die Gitterverformung sein. Die Lage der CURIE-Temperatur bleibt unabhängig von der Partikelgröße bei 100 K, der Übergang ist jedoch mit abnehmender Partikelgröße weniger stark ausgeprägt. Dies bestätigt die in Kap. 5.2.1.11.1 gemachte Annahme, dass die dort gefundene Verschiebung der CURIE-Temperatur zu tieferen Temperaturen durch das veränderte $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cr}}$ -Stoffmengenverhältnis bewirkt wird. Bei Partikeln kleiner als 9 nm zeigte sich bei den magnetischen Messungen das Vorliegen einer Verunreinigung, welche auf die Bildung von nc- Cr_2O_3 zurückzuführen ist^[164]. In der Magnetisierungskurve ist ein zweites lokales Maximum im Bereich von 36-52 K vorhanden, welches übereinstimmend mit dem magnetischen Verhalten von nanokristallinem Cr_2O_3 ist^[165, 166]. Das Röntgenpulverdiffraktogramm der 6,5 nm großen Partikeln ist fremdphasenfrei, erfolgt jedoch weitere tribomechanische Behandlung treten Reflexe von vermutlich Cr_2O_3 auf, was die Vermutung des Vorliegens von Chromoxid weiter erhärtet. Dies begrenzt den zugänglichen Größenbereich zur phasenreinen Synthese von nanokristallinen CoCr_2O_4 -Partikeln. In der nachfolgende Abbildung ist das magnetische Verhalten der tribomechanisch hergestellten Cobaltchromitspinelle mit unterschiedlicher Partikelgrößen im Hochtemperaturbereich dargestellt.

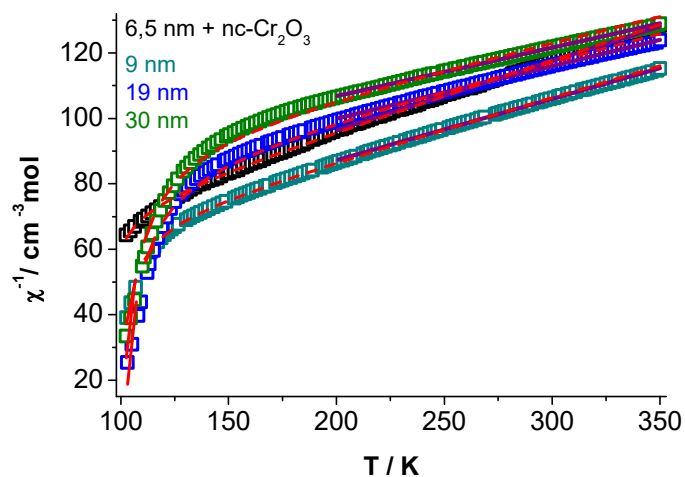


Abb. 94: Reziproke Suszeptibilität von nc- CoCr_2O_4 in Abhängigkeit der Temperatur bei unterschiedlichen Partikelgrößen mit CURIE-WEISS-Anpassung (lila) und Anpassung nach dem LOTGERING-Modell (rot).

Die Krümmung nimmt mit Verringerung der Partikelgröße leicht ab und die Steigung verändert sich. Bei 6,5 nm großen Partikeln, welche Nebenphasen enthalten, ist kaum noch eine Krümmung vorhanden. Die Veränderungen im Kurvenverlauf spiegeln sich auch in den Werten für das effektive

magnetische Moment und der CURIE-WEISS-Temperatur wieder (Abb. 95).

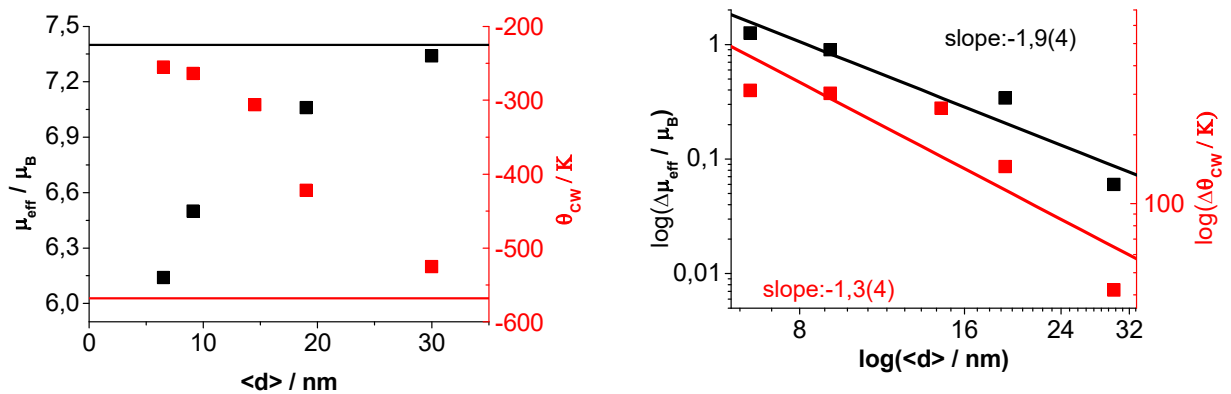


Abb. 95: Rechts: Entwicklung des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} und der CURIE-WEISS-Temperatur θ_{CW} in Abhängigkeit der Partikelgröße sowie die Daten der Volumenphase (Linie). Links: Doppeltlogarithmische Auftragung von $\Delta\theta_{\text{CW}}$ und $\Delta\mu_{\text{eff}}$ gegen die Partikelgröße von $\text{nc-CoCr}_2\text{O}_4$.

Das effektive magnetische Moment nimmt ab und die CURIE-WEISS-Temperatur zu. Geht man davon aus, dass keine Zusammensetzungsänderung in Abhängigkeit von der Partikelgröße erfolgt, wird dies auf einen größenabhängigen Oberflächeneffekt oder einen Einfluss durch die zunehmende Gitterverformung zurückgeführt. Aus einer doppeltlogarithmischen Auftragung der Änderung der Werte gegen die Partikelgröße wird für μ_{eff} eine Steigung von -1,3(4) und für θ_{CW} von -1,9(4) bestimmt. Es ergibt sich somit keine klare Korrelation zur spezifischen Oberfläche, könnte jedoch auch ein Effekt der unzuverlässigen Partikelgrößenbestimmung sein.

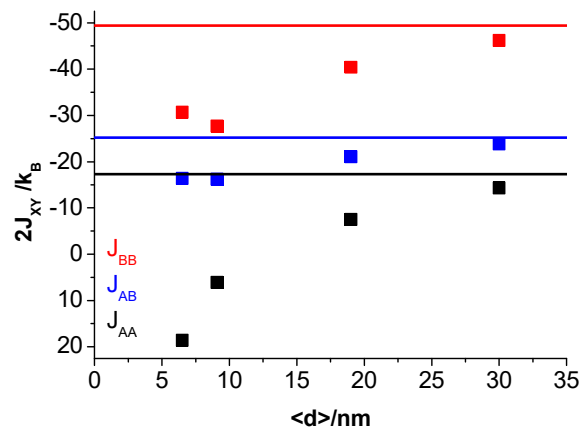


Abb. 96: Austauschintegrale von $\text{nc-CoCr}_2\text{O}_4$ in Abhängigkeit der mittleren Partikelgröße, als Linie sind die jeweiligen Parameter der Volumenphase gekennzeichnet.

Mit zunehmender Gitterverformung bzw. Anzahl an fehlgeordneten Atomen kann eine erhöhte

Beeinträchtigung der Kopplungswege erfolgen und die Kopplungsstärke sinken, was sich auch auf die Austauschintegrale auswirkt. Bei 30 nm sind die erhaltenen Austauschintegrale noch in Übereinstimmung mit denen der Volumenphase. Ab einer Partikelgröße von 20 nm nehmen die Austauschintegrale deutlich ab. Bei J_{AA} erfolgt ein Vorzeichenwechsel, welcher jedoch auch durch die Kopplung der drei Austauschintegrale miteinander bedingt sein kann. Allgemein ist die Abnahme der Austauschintegrale im Vergleich zu den mit über Sol-Gel-Route hergestellten Partikeln deutlicher ausgeprägt. Bei der tribomechanischen Herstellung kann abgesehen von der erhöhten Oberfläche im Vergleich zum Volumen der Nanopartikel gegenüber der der Volumenphase noch die erhöhte Gitterverformung das magnetische Verhalten beeinflussen und somit die Kopplungsstärke weiter verringern.

5.2.2.4 Zusammenfassung tribomechanisch hergestelltes nc- CoCr_2O_4

Ausgehend von der über die Sol-Gel-Route nach PECHINI hergestellten Volumenphase wurden mit einer Planetenkugelmühle Nanopartikel von CoCr_2O_4 hergestellt. Dabei konnte eine Partikelgrößenreduktion bis hin zu 9 nm erreicht werden.

Die tribomechanisch hergestellten Nanopartikel von CoCr_2O_4 weisen teils abweichende Eigenschaften gegenüber den über die Sol-Gel-Route hergestellten auf. Eine deutliche Änderung des Gitterparameters mit der Partikelgröße liegt hier nicht vor. Es wird über eine WILLIAMSON-HALL-Auftragung eine sehr hohe Gitterverformung bestimmt, welche dreimal höher ist als bei vergleichbarer Partikelgröße von über die Sol-Gel-Route hergestelltem Cobaltchromit. Eine hohe Gitterverformung ist bei der Herstellungsart aufgrund der hohen Energiespitzen nicht unüblich und führt gewöhnlich zu einer breiten Partikelgrößenverteilung. Ebenfalls wird die Porenstruktur zerstört, so dass die Sorptionsisothermen keine Hysterese mehr aufweisen und die spezifische Oberfläche der Agglomerate erhalten wird. Durch die starke Agglomeration kann auch keine statistische Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen erfolgen. Da die erhöhte Gitterverformung die Größenbestimmung nach SCHERRER beeinflusst, ist eine präzise Aussage zu den Eigenschaften einer spezifischen mittleren Partikelgröße nicht möglich.

Wie auch bei dem über die Sol-Gel-Route hergestellten Cobaltchromit verringert sich mit der Partikelgröße die Dichte, das effektive magnetische und die maximale molare Magnetisierung. Die CURIE-WEISS-Temperatur erhöht sich. Die Änderungen korrelieren jedoch nicht klar mit der spezifischen Oberfläche. Ein Einfluss durch die Gitterverformung sowie verstärkt auftretende Fehlordnung ist hier möglich, jedoch auch ein Einfluss durch die unspezifische Partikelgrößen-

bestimmung. Die Gitterverformung und Fehlordnung können auch bewirken, dass die langreichweitigen magnetischen Wechselwirkungen T_s und T_L bereits bei einer Partikelgröße von 30 nm nicht mehr detektierbar sind und zu einer Verringerung der Austauschintegrale der magnetischen Wechselwirkungen führen. Eine Beeinflussung der ferrimagnetischen Wechselwirkung durch die Partikelgröße erfolgt nicht, T_C liegt konstant bei 100 K.

5.3 Zinkchromit

In diesem Kapitel werden die partikelgrößenabhängigen Eigenschaften von Zinkchromit vorgestellt. Die Synthese erfolgte über die Sol-Gel-Route nach PECHINI^[78]. Über einen breiten Größenbereich (4–40 nm) werden systematisch die strukturellen und magnetischen Eigenschaftsänderungen des Zinkchromits in Abhängigkeit der mittleren Partikelgröße aufgeführt. Es wird eine ausführliche strukturelle Charakterisierung mittels XRD und IR-Spektroskopie sowie EDX und ICP-MS zur Analyse der Phasenreinheit durchgeführt. Weiterhin werden Sorptionsmessungen und elektronenmikroskopische Aufnahmen betrachtet, um die Oberflächeneigenschaften und Morphologie der Partikel zu charakterisieren. Abschließend werden größenabhängige magnetische Eigenschaften von Zinkchromit mittels SQUID-Magnetometrie untersucht. Hierbei werden die magnetischen Kenndaten wie Ordnungstemperatur, effektives magnetisches Moment und die CURIE-WEISS-Temperatur partikelgrößenabhängig bestimmt und kommentiert.

5.3.1 Strukturelle Eigenschaften

Im Diffraktogramm der Volumenphase liegt röntgenographisch phasenrein ZnCr_2O_4 (Abb. 97) vor. Mit einem R_{WP} von 1,83% wurde eine zuverlässige Anpassung erhalten. Der Gitterparameter stimmt mit 8,3260(1) Å mit dem Literaturwert von 8,3265(2) Å^[26] überein.

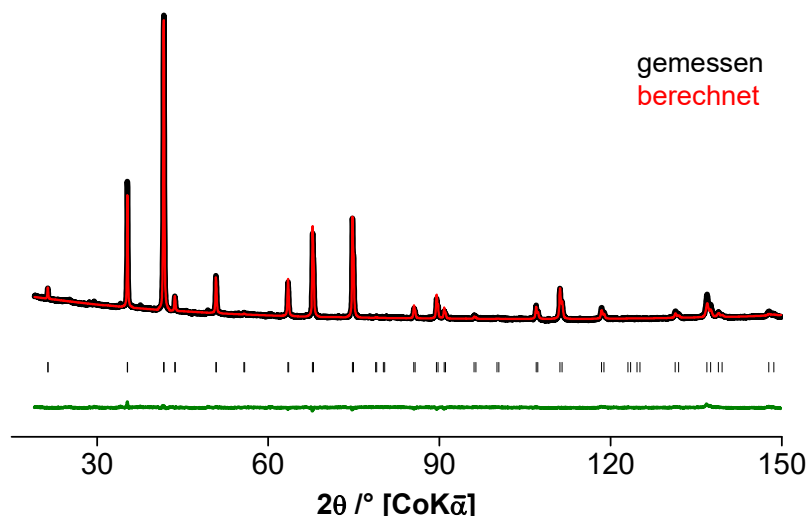


Abb. 97: Röntgenpulverdiffraktogramm der Volumenphase von ZnCr_2O_4 (800 °C, 2,75 d) mit RIETVELD-Anpassung und Differenzplot (grün), dazwischen Kennzeichnung der BRAGG-Orte. $R_{\text{WP}} = 1,83\%$, $a = 8,3260(1)$ Å.

In den Diffraktogrammen der nanokristallinen Phasen (Abb. 98) wird ebenfalls röntgenographisch rein ZnCr_2O_4 gefunden. Beispielhaft ist die RIETVELD-Anpassung an 5 nm großen Partikeln dargestellt. Es wird ein Gitterparameter von $8,348(1)$ Å, bei einer Güte der Anpassung von $R_{\text{WP}} = 0,89\%$, bestimmt. Ebenfalls abgebildet ist die Entwicklung der Diffraktogramme in Abhängigkeit der Partikelgröße. Die mittlere Partikelgröße wurde über die SCHERRER-Gleichung aus der Halbwertsbreite der Reflexe bestimmt.

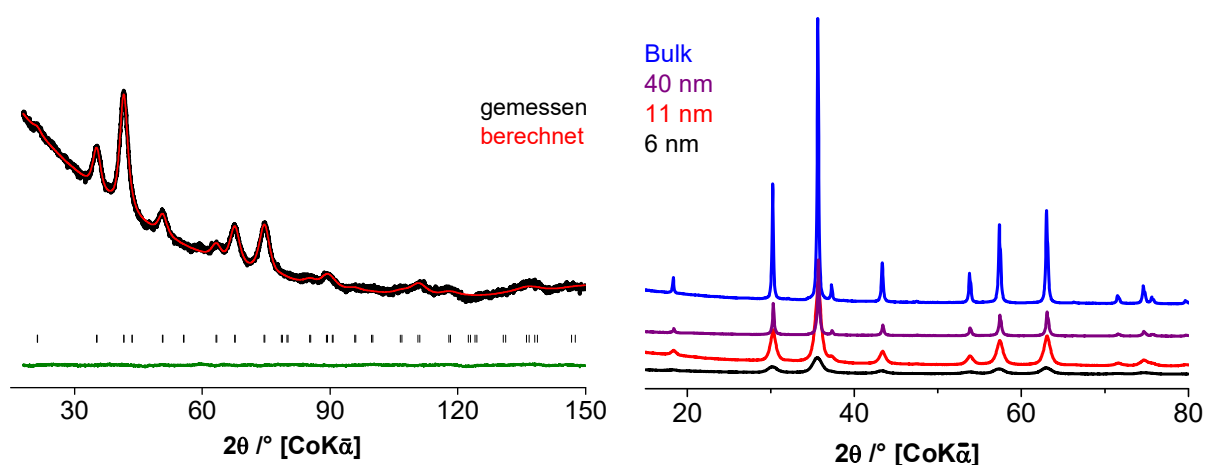


Abb. 98: Links: Röntgenpulverdiffraktogramm von 4,4 nm großen ZnCr_2O_4 -Partikeln (300 °C, 23 h) mit RIETVELD-Anpassung und Differenzplot (grün), dazwischen Kennzeichnung der BRAGG-Orte. $R_{\text{WP}} = 0,89\%$, $a = 8,348(1)$ Å. Rechts: Entwicklung der Röntgenpulverdiffraktogramme von ZnCr_2O_4 in Abhängigkeit der Partikelgröße.

Für Zinkchromitpartikel > 4 nm wird stets röntgenographisch phasenrein die Spinellphase im Diffraktogramm detektiert. In Tab. 22 sind die Strukturdaten, welche über eine RIETVELD-Anpassung aus den Diffraktogrammen gewonnen wurden, in Abhängigkeit der Partikelgröße aufgeführt. Aufgrund der starken Korrelation des Auslenkungsparameters mit dem Besetzungsgrad wurde der Besetzungsgrad nicht verfeinert.

Tab. 22: Strukturdaten aus RIETVELD-Anpassungen an Röntgenpulverdiffraktogrammen von Zinkchromit unterschiedlicher Partikelgröße.

$\langle d \rangle$ /nm	$a/\text{\AA}$	x_{O}	$B_{\text{Zn}}/\text{\AA}^2$	$B_{\text{Cr}}/\text{\AA}^2$	$B_{\text{O}}/\text{\AA}^2$	$d_{\text{Zn-O}}/\text{pm}$	$d_{\text{Cr-O}}/\text{pm}$	$R_{\text{WP}}/\%$	GOF	$R_{\text{B}}/\%$
4,4	8,348(1)	0,2392(4)	1,86(1)	0,86(1)	0,5	196,3(4)	200,1(4)	0,886	0,359	0,179
5,6	8,334(1)	0,2374(4)	1,193(9)	0,539(9)	0,5	198,6(3)	198,4(3)	0,984	0,49	0,293
7,4	8,3311(7)	0,2338(2)	1,839(8)	1,363(8)	0,5	203,7(2)	195,7(2)	1,004	0,424	0,74
10,5	8,3295(5)	0,2327(2)	0,861(7)	1,164(7)	0,5	205,3(2)	194,9(2)	1,091	0,606	0,651
18,9	8,3289(4)	0,2361(3)	1,172(9)	1,426(9)	0,5	200,4(3)	197,3(3)	1,565	1,106	1,695
bulk	8,3260(1)	0,2350(2)	0,793(6)	1,350(6)	0,5	201,9(2)	196,5(2)	1,834	1,556	3,726

Wie an den R-Werten zu erkennen, wird stets eine gute Anpassung erreicht. Die Veränderung des Parameters x für Sauerstoff in Abhängigkeit der Partikelgröße von ZnCr_2O_4 zeigt keine klare Tendenz. Für eine dichteste Packung von Oxidionen würde man einen Wert von 0,25 erwarten. Die Werte liegen, wie für den realen Spinell meist gefunden^[130], darunter. Die Schwankungen innerhalb der Messreihe äußern sich auch in variablen M-O-Abständen, wobei mit zunehmender Partikelgröße der Zn-O-Abstand zu- und der Cr-O-Abstand tendenziell abnimmt. Der Auslenkungsparameter B für Sauerstoff wurde zum besseren Wertevergleich bei $0,5 \text{ \AA}^2$ fixiert, die von Zink und Chrom anisotrop verfeinert. In der Tendenz nimmt mit abnehmender Partikelgröße der Auslenkungsparameter von Zink zu und der von Chrom ab, jedoch schwanken auch diese Werte und lassen keine klare Aussage zu. Entgegen bisheriger Berichte, die keinen Einfluss der Partikelgröße auf den Gitterparameter finden^[20, 77], erfolgt hier eine deutliche Zunahme des Gitterparameters mit abnehmender Partikelgröße. Dies ist für oxidische nanokristalline Materialien nicht ungewöhnlich und es werden verschiedene Effekte aufgeführt welche Einfluss haben können. Beispielsweise wird es auf vermehrtes Auftreten von Fehlstellen zurückgeführt^[151, 152], oder auf Exzessmaterial an der Grenzfläche^[167]. In Abb. 99 ist die Differenz des Gitterparameters a der Nanopartikel zum Gitterparameter der Volumenphase gegen die mittlere Partikelgröße doppeltlogarithmisch aufgetragen.

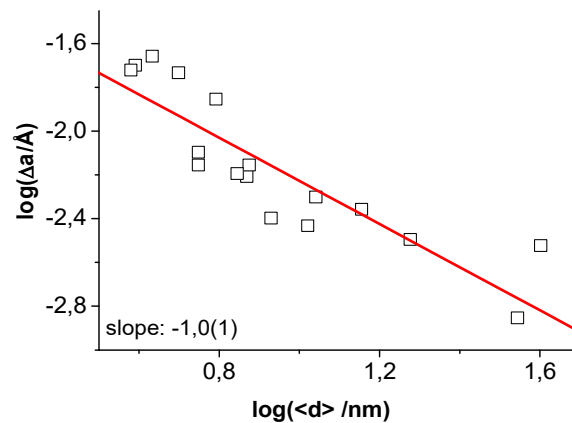


Abb. 99: Entwicklung des Gitterparameters a von ZnCr_2O_4 anhand einer doppeltlogarithmischen Auftragung von Δa gegen $\langle d \rangle$.

Die Steigung von -1,0(1) kann über Gleichung 58, S. 88 linear mit der spezifischen Oberfläche korreliert werden und zeigt damit eine Abhängigkeit der Änderung des Gitterparameters von der spezifischen Oberfläche und folgt damit dem allgemeinen Skalengesetz der Nanowissenschaften^[64, 65].

Die Gitterverformung der Zinkchromitpartikel wurde mittels der WILLIAMSON-HALL-Methode sowie der modifizierten SCHERRER-Gleichung bestimmt. Abb. 100 zeigt links die WILLIAMSON-HALL-Auftragung, bei dem über die Steigung die Gitterverformung ermittelt wurde. Auf der rechten Seite ist die ermittelte Gitterverformung über die WILLIAMSON-HALL-Methode sowie die modifizierte SCHERRER-Gleichung in Abhängigkeit von der Partikelgröße aufgetragen.

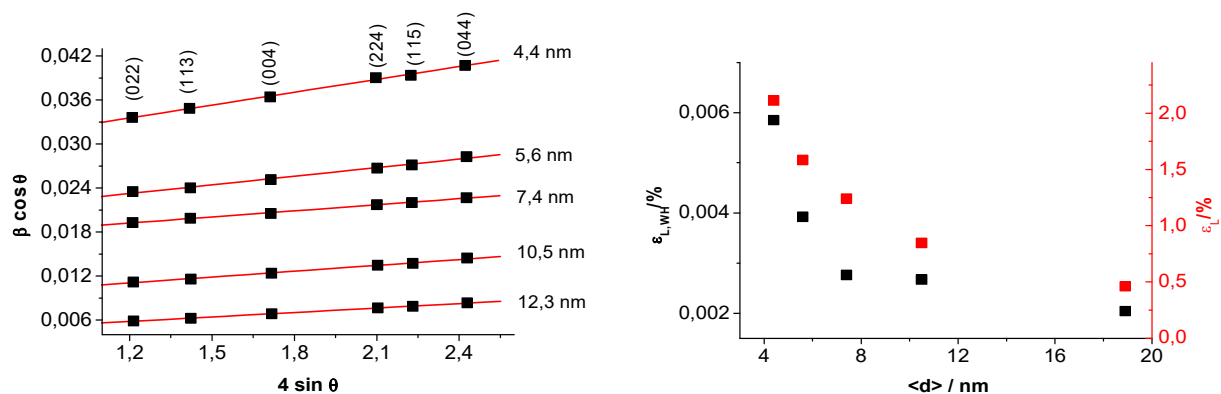


Abb. 100: Links: WILLIAMSON-HALL-Plot zur Bestimmung der Gitterverformung. Rechts: Gitterverformung der Zinkchromitpartikel in Abhängigkeit der Partikelgröße, bestimmt über WILLIAMSON-HALL $\epsilon_{L,WH}$ und die modifizierte SCHERRER-Gleichung ϵ_L .

Bei beiden Methoden liegt ein qualitativ ähnlicher Trend im Verlauf der Gitterverformung mit der Partikelgröße vor. Die Werte sind vergleichbar mit den Daten für den Cobaltchromitspinell (Kap. 5.2.1.4). Mit abnehmender Partikelgröße steigt die Gitterverformung. Vor allem die im Verhältnis

zum Volumen stark vergrößerte Oberfläche bei Nanopartikeln verursacht viele Fehlstellen und kann damit die erhöhte Gitterverformung verursachen. Die doppeltlogarithmische Auftragung der Gitterverformung gegen die Partikelgröße liefert im Fall der SCHERRER-Methode eine Steigung von $-1,03(2)$ und weist damit eine Korrelation zur spezifischen Oberfläche auf (Gleichung 58, S. 88). Nach der WILLIAMSON-HALL-Methode wird jedoch eine Steigung von $-0,7(2)$ erhalten welche nicht mehr einen so starken Oberflächenbezug aufweist.

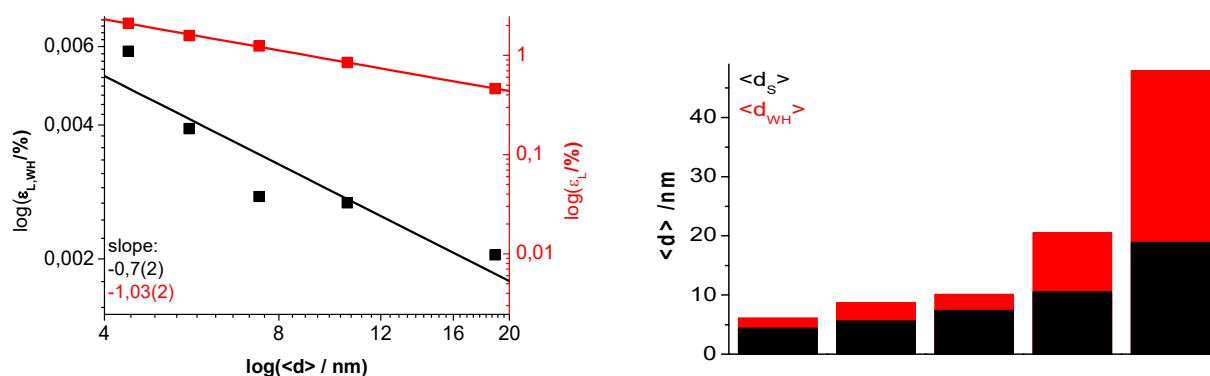


Abb. 101: Rechts: Doppeltlogarithmische Auftragung der Gitterverformung von Zinkchromit nach WILLIAMSON-HALL (schwarz) und SCHERRER (rot). Links: Vergleich zwischen der mittleren Partikelgröße nach SCHERRER ($\langle d_s \rangle$, schwarz) und der nach WILLIAMSON-HALL ($\langle d_{WH} \rangle$, rot) von Zinkchromit.

Vergleicht man die über die SCHERRER-Gleichung erhaltene mittlere Partikelgröße mit der nach der WILLIAMSON-HALL-Methode bestimmten, so liegt, wie auch bei Cobaltchromit (Kap. 5.2.1.4), bei Partikeln <10 nm eine gute Übereinstimmung vor. Für Partikel >10 nm wird nach WILLIAMSON-HALL eine deutlich höhere Partikelgröße bestimmt. Dies ist entgegen der Erwartung, da bei großen Partikeln eine deutlich geringere Gitterverformung vorliegt. Da die über die SCHERRER-Gleichung bestimmten mittleren Partikelgrößen gut mit denen aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen übereinstimmen (Kap. 5.3.6), werden im weiteren Verlauf diese Partikelgrößen verwendet.

5.3.2 Phasenreinheit der Partikel

Bei der Pyrolyse des Präkursors bei niedrigen Temperaturen werden schwache Reflexe einer Nebenphase im Röntgenpulverdiffraktogramm (Abb. 102) erhalten. Wie zuvor schon bei Cobaltchromit (Kap. 5.2.1.5), treten bei nanokristallinen Proben des Spinells Nebenphasen auf. Es liegt eine wasserlösliche Nebenphase vor, welche Cr^{+6} enthält, was sich chemisch durch Umsetzen zu Chromperoxid bestätigen ließ.

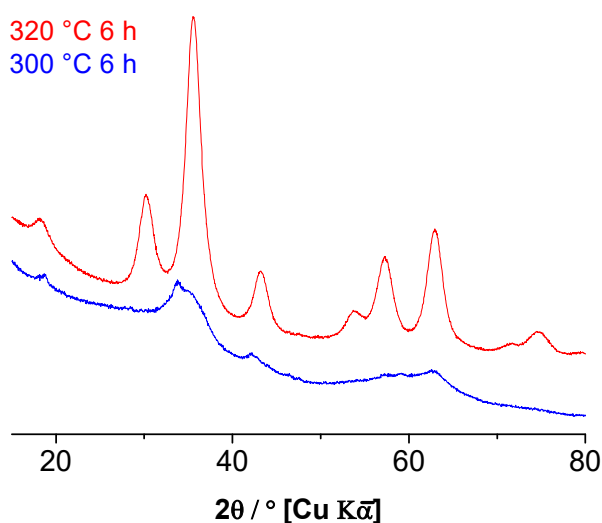


Abb. 102: Röntgenpulverdiffraktogramm von 6 h lang bei 320 °C (rot) und 300 °C (blau) pyrolysiertem Präkursor.

Mittels ICP-MS wurden die Anteile an gelöstem Zink und Chrom in der wasserlöslichen Komponente bestimmt. Der Rückstand der gewaschenen Partikel wurde mittels EDX auf seine Zusammensetzung hin untersucht. Weiterhin wurde der Rückstand thermisch nachbehandelt und erneut mittels XRD charakterisiert, um so neu kristallisierte Phasen zu detektieren. Gegenüber dem Cobaltchromit wird aus Zinkchromitnanopartikeln weniger Nebenphase mit Wasser herausgelöst. Hier liegt, wie auch beim Cobaltchromit, mit abnehmender Partikelgröße zunehmend mehr Nebenphase vor. Das Stoffmengenverhältnis von $n_{\text{Zn}}/n_{\text{Cr}}$ in der wasserlöslichen Nebenphase bleibt, unabhängig von der Partikelgröße, konstant. Die Nebenphase enthält hauptsächlich Chrom (Tab. 23).

Tab. 23: Daten der ICP-MS-Analyse des Filtrats von mit Wasser behandelten nanokristallinem ZnCr_2O_4 in Abhängigkeit der Größe.

$\langle d \rangle$ /nm	$x_{\text{Zn+Cr}}/\text{mgmL}^{-1}$	$n_{\text{Zn}}/n_{\text{Cr}}$
4,5	0,092	0,04
7,5	0,037	0,04
11	0,029	0,04
35	0,004	0,05

EDX-Aufnahmen vom Rückstand der Waschung der Proben zeigen, in Übereinstimmung mit den Daten der ICP-MS-Analyse, einen erhöhten Stoffmengenanteil an Zink in den Proben (Tab. 24).

Tab. 24: Daten der EDX-Analyse an Zinkchromitpartikeln vor und nach dem Waschen der Partikel mit Wasser.

	$\langle d \rangle$ / nm	x_{Zn}	x_{Cr}
vor waschen	4,5	1,01(2)	1,99(2)
	7,5	1,01(1)	1,99(1)
nach waschen	4,5	1,08(1)	1,92(1)
	7,5	1,17(3)	1,83(3)

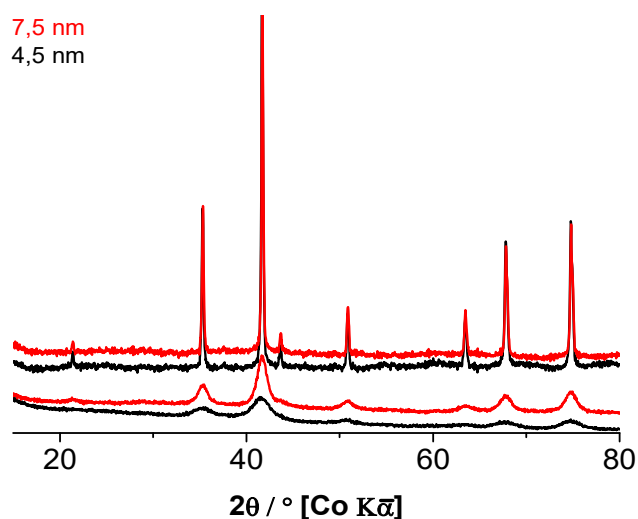


Abb. 103: Röntgenpulverdiffraktogramme von 4,5 und 7,5 nm großen Zinkchromitpartikeln vor (unten) und nach (oben) dem Waschen mit Wasser sowie thermischer Nachbehandlung bei 800 °C, 1 d.

In den Röntgenpulverdiffraktogrammen der Zinkchromitpartikel sind keine Nebenphasen detektierbar. Behandelt man die gewaschene Partikel thermisch 1 d bei 800 °C nach, bildet sich auch hier keine Nebenphase an Zinkoxid (Abb. 103). Da nahezu ausschließlich Chrom extrahiert wurde, muss ein Überschuss an Zink in der Probe vorhanden sein. Für den Zinkchromitspinell wird aufgrund von Berechnungen eine geringfügige Löslichkeit an Zink in der Spinellstruktur berichtet^[Zn29, Zn30]. Experimentelle Befunde bestätigen dies, bei einem Verhältnis von Zn/Cr von 38/62 liegt nach XRD noch phasenrein die Spinellphase vor^[168]. Aus den ICP-MS-Daten der 4,5 nm großen Zinkchromitpartikel ergibt sich ein Verhältnis von Zn/Cr von 35,5/64,5. Es könnte somit sein, dass überschüssiges Zink in die Spinellstruktur eingebaut wurde und sich eine Cr(+VI)-haltige Nebenphase bildet, welche nur geringe Mengen an Zink enthält. Zinkchromat oder Zinkdichromat würden höhere Anteile an Zink erfordern. Es könnte sich das Chromsäureanhydrid gebildet haben, dessen Vorliegen auch schon bei einer Synthese von nanokristallinem Chromoxid unter ähnlichen Bedingungen berichtet wurde^[157].

5.3.3 IR-Spektroskopie

Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen der Zinkchromitpartikel zeigen die für den Spinell typischen vier Schwingungsbanden. Für die Volumenphase sind das die Banden bei 615-635, 497-537, 367-375 und 185-188 cm⁻¹^[44, 169, 170]. Für nanopartikuläre Proben werden Banden im selben Bereich^[7, 45],

sowie leicht hypsochrom verschoben bei 599 und 490 cm^{-1} ^[46] angegeben. Die Banden bei 611, 482, 366 und 185 cm^{-1} sind also in Übereinstimmung mit der Literatur und besitzen lediglich eine sehr leichte bathochrome Verschiebung ($<5 \text{ cm}^{-1}$) in Abhängigkeit von der Partikelgröße. Geringfügige Abweichungen der Bandenlage sind, wie zuvor auch schon bei den Cobaltchromitspinellen, auf Einflüsse durch die Synthesemethode sowie Messpräparation zurückzuführen^[44, 131, 132]. Eine bathochrome Verschiebung in Abhängigkeit der Partikelgröße ist jedoch im Einklang mit dem vergrößerten Gitterparameter bei Partikelgrößenabnahme (Kap. 5.3.1).

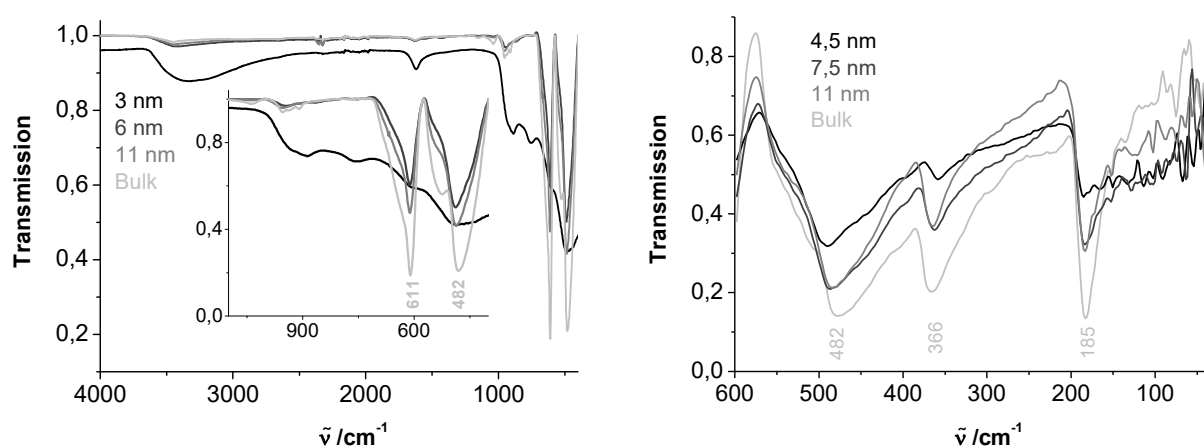


Abb. 104: MIR-(links) und FIR-Spektren (rechts) von ZnCr_2O_4 -Partikeln unterschiedlicher Partikelgröße.

Bei 3 nm großen Partikel, welche auch im Diffraktogramm keine hohe Kristallinität aufweisen, werden nur Ansätze der Banden des Spinells gefunden. Neben diesen Banden gibt es noch weitere im Bereich von 700-900 cm^{-1} , welche auf Cr^{+6} hindeuten^[155], sowie bei 1600 und 3500 cm^{-1} , welche auf Wasser zurückzuführen sind^[146].

5.3.4 Dichte

An dem nanokristallinen Zinkchromit wurde in Abhängigkeit der Partikelgröße pyknometrisch die Dichte bestimmt, um Einflüsse durch Nebenphasen, Fehlstellen sowie Exzessmasse zu ermitteln. Verglichen wird die pyknometrische Dichte mit der röntgenographischen Dichte der Volumenphase, welche sich über den Gitterparameter von ZnCr_2O_4 ergibt. In Abb. 105 ist die Entwicklung der Dichte in Abhängigkeit der Partikelgröße gezeigt. Für die Volumenphase wird eine gute Übereinstimmung der pyknometrischen Dichte mit der röntgenographischen erhalten. Nimmt die Partikelgröße ab, verringert sich auch die pyknometrische Dichte, vor allem bei Partikeln unterhalb von 10 nm.

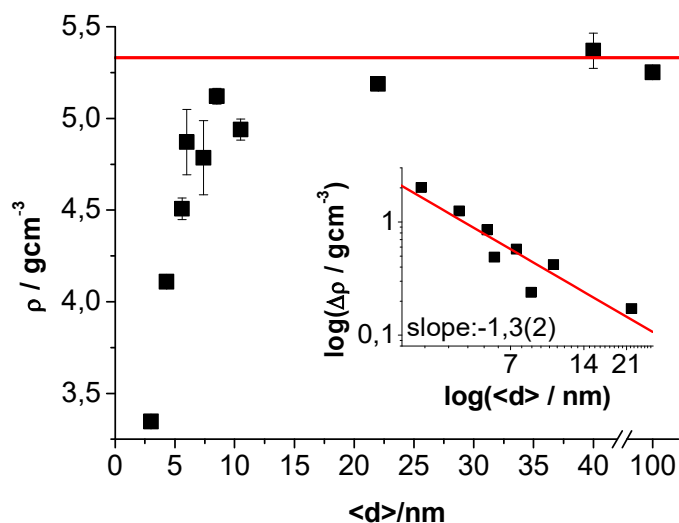


Abb. 105: Pyknometrisch ermittelte Dichte von nc-ZnCr₂O₄ in Abhängigkeit der Partikelgröße, sowie die anhand des Gitterparameters a theoretische Dichte der Volumenphase (rot). Eingefügt die doppeltlogarithmische Auftragung der Differenz der Dichte zu der Volumenphase gegen die Partikelgröße nc-ZnCr₂O₄

Die Dichteabnahme mit abnehmender Partikelgröße kann durch die amorphe Nebenphase mit geringerer Dichte sowie, bei Partikeln $< 6 \text{ nm}$, durch noch vorhandenes organisches Exzessmaterial erklärt werden. Eine doppeltlogarithmische Auftragung der Änderung der Dichte gegen die Partikelgröße weist eine Steigung von $-1,3(2)$ auf und könnte auf eine Korrelation mit der spezifischen Oberfläche (Gleichung 58, S. 80) hindeuten.

5.3.5 Sorptionseigenschaften

Die nanokristallinen Zinkchromitpartikel wurden hinsichtlich ihrer Sorptionseigenschaften untersucht um die BET-Oberfläche sowie die Porösität in Abhängigkeit von der Partikelgröße zu ermitteln. In Abb. 106 sind die Sorptionsisothermen von Zinkchromit mit unterschiedlicher mittlerer Partikelgröße abgebildet.

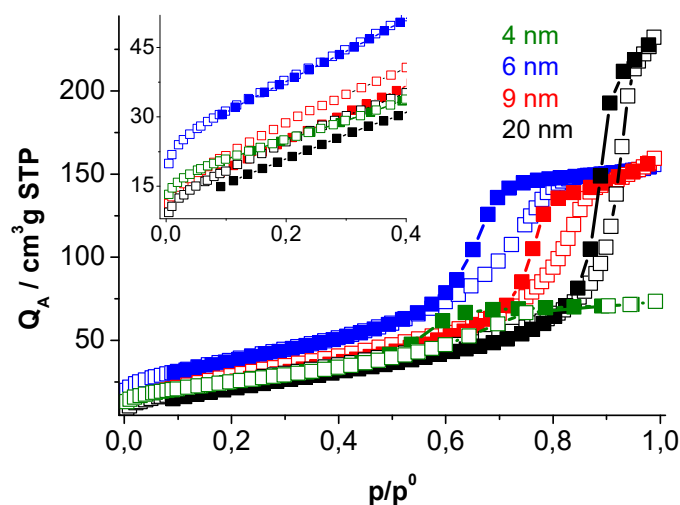
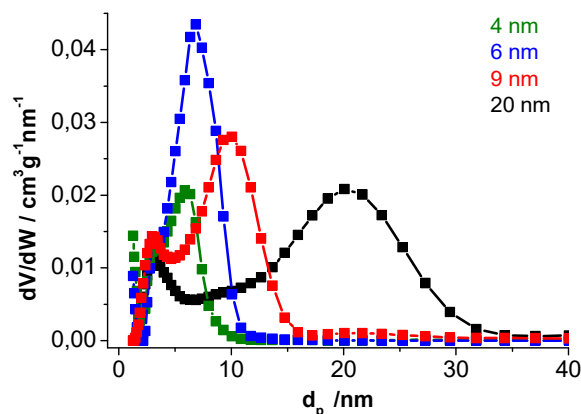


Abb. 106: Sorptionsisothermen von Zinkchromitpartikeln mit vier verschiedenen Partikelgrößen.

Die Sorptionsisothermen weisen einen Typ IV-Verlauf mit einer Hysterese des Typs H2 auf. Eine Typ IV-Isotherme ist typisch für mesoporöse Materialien, der Hystereseverlauf deutet auf undefinierte Poren bzw. Flaschenhalsporen hin^[119]. Die sich daraus ergebende Porengrößenverteilung (Abb. 107), zeigt mit zunehmender Partikelgröße auch größere Poren.



Tab. 25: Mittels BET berechnete Oberfläche, die mittlere Porengröße sowie die Porosität Φ von Zinkchromitpartikeln in Abhängigkeit der Partikelgröße.

$\langle d \rangle$ /nm	S_{BET} / m²/g	$\langle d_{\text{po}} \rangle$ /nm	Φ
4	92,0(2)	5,9	0,35
6	141,3(3)	7,2	0,53
9	115(1)	10,3	0,56
20	102(1)	21,4	0,65

Abb. 107: Porengrößenverteilung nach DFT aus den Sorptionsisothermen der Zinkchromitpartikel.

Die Partikelgrößenverteilung ist bei allen Größen monomodal, die auftretende Schulter bei ca. 3-4 nm ist ein gerätebedingtes Artefakt. Die mittlere Porengröße ist dabei in etwa so groß wie der Partikeldurchmesser und gibt somit die Größe der Primärporen wieder. Die Zwischenraumporen ergeben sich bei der Bildung der Agglomerate. Mit Abnahme der Partikelgröße nimmt die spezifische Oberfläche zu. Eine Ausnahme bildet hier die geringste Partikelgröße, hier könnte noch vorhandene Exzessmasse eine

Verringerung der Oberfläche bewirken.

5.3.6 Elektronenmikroskopische Aufnahmen

Die Volumenphase des Zinkchromits wurde mittels SEM auf Morphologie sowie Partikelgrößenverteilung hin untersucht. In Abb. 108 ist eine beispielhafte SEM-Aufnahme sowie die aus der Messung erhaltene Partikelgrößenverteilung abgebildet.

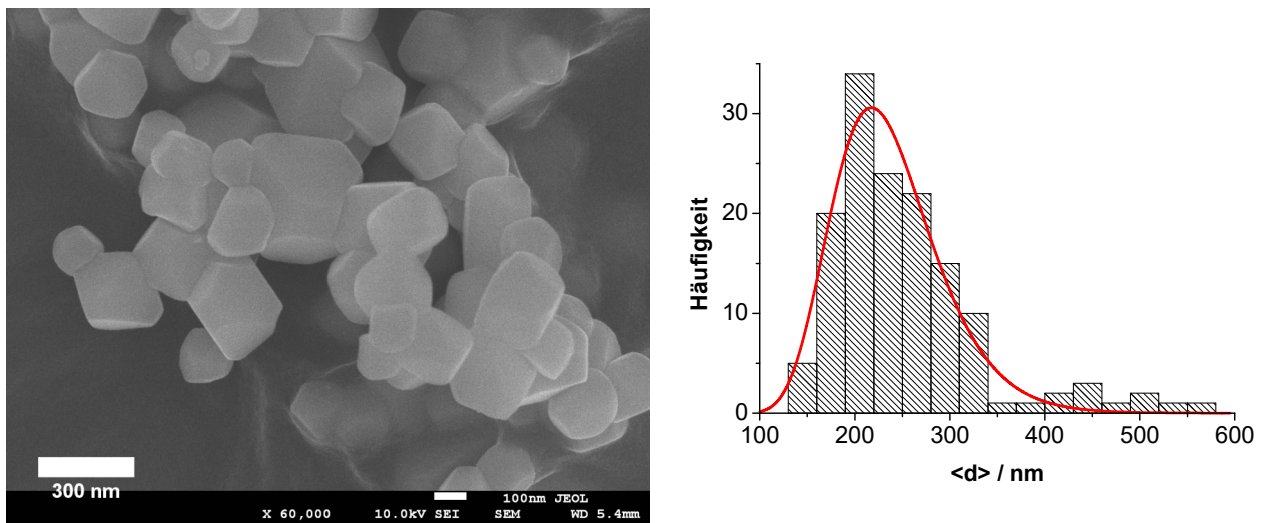


Abb. 108: Links: SEM-Aufnahme der Volumenphase von Zinkchromit (1000 °C, 75 h). Rechts: Aus SEM-Aufnahmen ermittelte Partikelgrößenverteilung mit Log-Normal-Anpassung.

Die Aufnahmen zeigen formisotrope Partikel mit der Tendenz zur Ausbildung von Oktaedern, wie es für den Spinell zu erwarten ist^[133]. Weiterhin werden Partikel erhalten, welche im Mittel >100 nm sind. Hier kann man davon ausgehen, dass keine Einflüsse auf die charakteristischen Eigenschaften des Spinells aufgrund der Partikelgröße vorliegen.

Nanokristalline Partikel wurden mittels transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen charakterisiert.

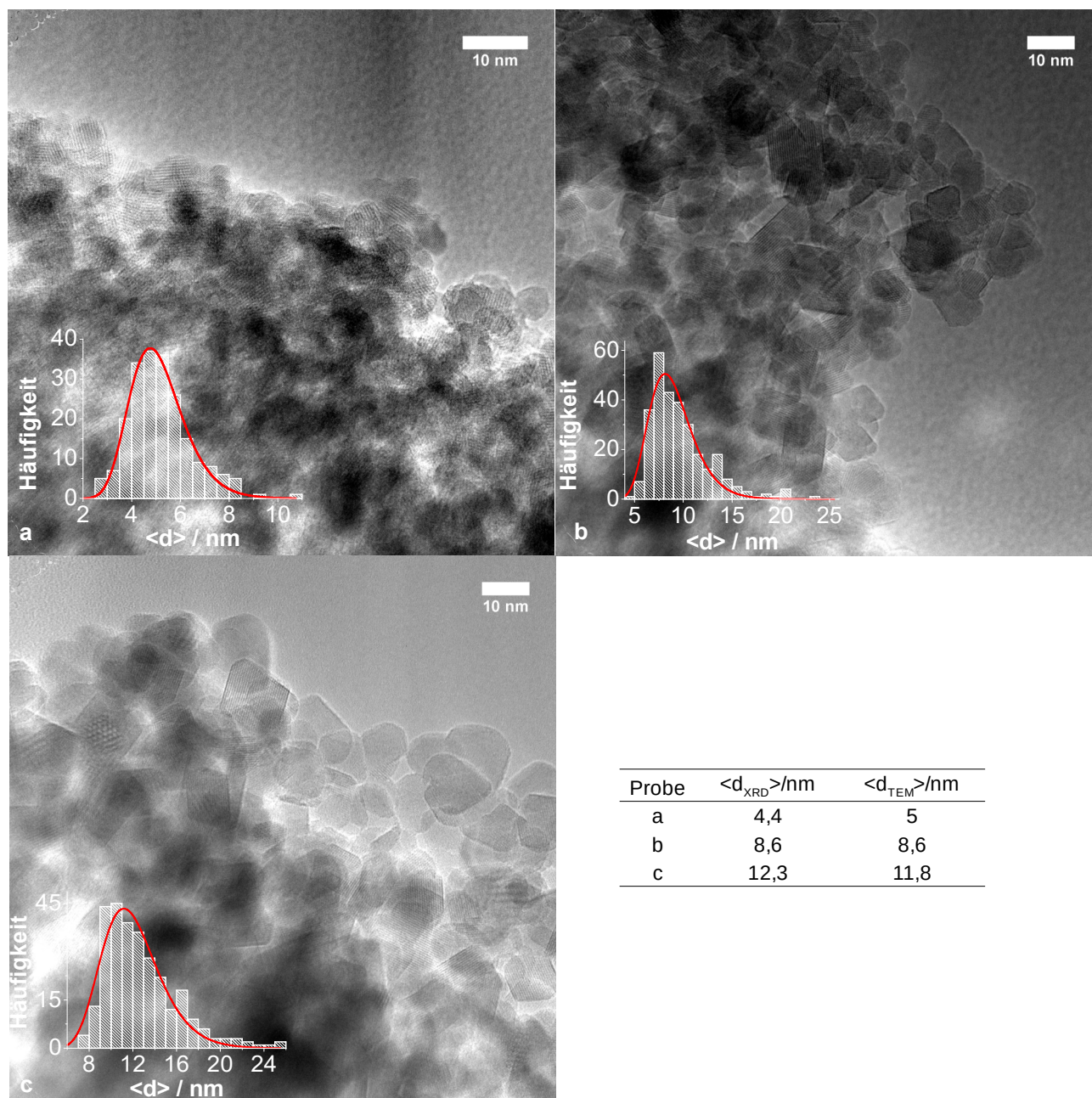


Abb. 109: TEM-Aufnahmen von Zinkchromitpartikeln mit a) 4,4 nm (400 °C, 11 h), b) 8,6 nm (460 °C, 4 h) und c) 12,3 nm (460 °C, 52 h) sowie die ermittelten Partikelgrößenverteilungen mit Log-Normal-Anpassung (rot).

Bei allen Aufnahmen des Zinkchromits werden kristalline Partikel ohne amorphe Randbereiche beobachtet. Es zeigen sich stets Agglomerate der Partikel, welche aber keine definierte Form einnehmen. Die Größenverteilungen sind monomodal über einen kleinen Größenbereich und weisen bei allen drei Proben Tailing auf. Eine gute Anpassung kann über einen Log-Normal-Anpassung erhalten werden. Die mittleren Partikelgrößen aus den Aufnahmen stimmen gut mit denen aus Röntgenpulverdiffraktogrammen über die SCHERRER-Gleichung ermittelten Partikelgrößen überein.

5.3.7 Magnetische Eigenschaften

Die Volumenphase des Zinkchromitspinells wurde schon ausgiebig hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften untersucht. Von Interesse ist hierbei die stark ausgeprägte geometrisch bedingte magnetische Frustration. Es erfolgt trotz einer CURIE-WEISS-Temperatur im Bereich von -390 bis -400 K erst bei einer NÉEL-Temperatur von 12,5 K antiferromagnetische Ordnung^[8, 9, 48]. Der Betrag des Verhältnisses Θ_{CW}/T_N ergibt den Frustrationsparameter f und ist ein Maß für die Stärke der Frustration. Für das effektive magnetische Moment wird ein Wert von $5,2 \mu_B$ berichtet^[58]. Erste Untersuchungen zu dem magnetischen Verhalten von nanokristallinem Zinkchromit sind schon vorhanden und berichten von einer Abnahme der NÉEL- und CURIE-WEISS-Temperatur mit abnehmender Partikelgröße^[20, 21, 45]. Weiterhin wird eine Zunahme der Magnetisierung berichtet^[21]. Jedoch liegen hier teils keine phasenreinen Partikel vor^[45] oder die Zerkleinerung fand tribomechanisch mit Hilfe einer Kugelmühle statt^[20], was gewöhnlich zu einer sehr breiten Partikelgrößenverteilung führt. Die Daten sind dann nicht spezifisch für eine definierte Partikelgröße. Bei über eine Sol-Gel-Route hergestelltem Zinkchromit lag die kleinste untersuchte Partikelgröße bei 6,8 nm, Einflüsse auf die Magnetisierung sind schon bei einer Partikelgröße von 32 nm vorhanden und führen zu einer leichten Erhöhung^[21]. Angaben zu dem Einfluss auf die CURIE-WEISS-Temperatur und das effektive magnetische Moment wurden hier nicht gemacht. Im Folgenden wird die Entwicklung des magnetischen Verhaltens von Zinkchromit in Abhängigkeit von der Partikelgröße im Bereich von 4 nm bis hin zur Volumenphase hinsichtlich der NÉEL-Temperatur, CURIE-WEISS-Temperatur und dem effektiven magnetischen Moment aufgeführt.

In Abb. 110 ist die temperaturabhängige Magnetisierungskurve der Volumenphase dargestellt.

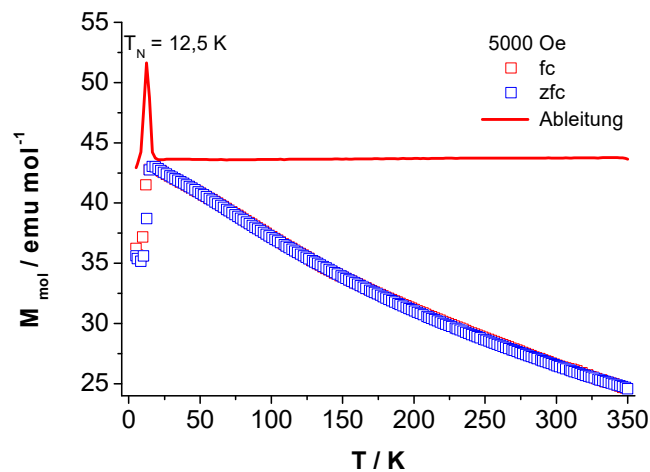


Abb. 110: Ermittlung der NÉEL-Temperatur von der Volumenphase von ZnCr_2O_4 (1000 °C, 3 d) über die 1. Ableitung der temperaturabhängigen Magnetisierung bei 5000 Oe.

Die NÉEL-Temperatur wurde über die erste Ableitung der molaren Magnetisierung ermittelt und stimmt mit $T_N = 12,5$ K gut mit berichteten 12,5 K überein^[48]. In Abb. 111 ist die Entwicklung der temperaturabhängigen Magnetisierungskurven mit abnehmender Partikelgröße abgebildet. Es liegt bei den Kurven der schon berichtete Anstieg der molaren Magnetisierung mit abnehmender Partikelgröße vor.

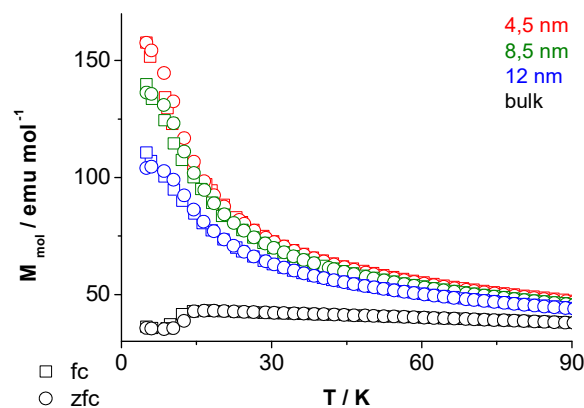
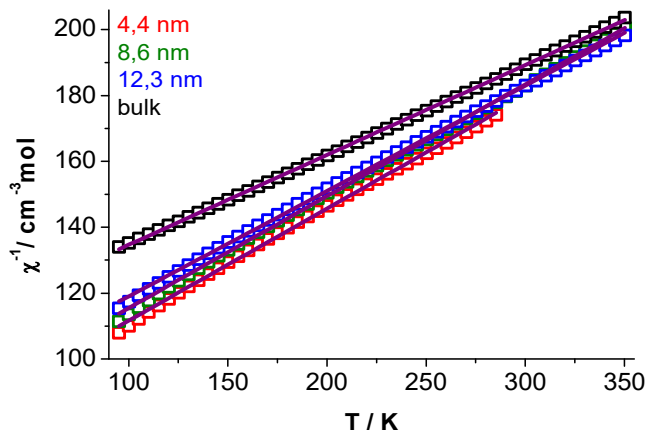


Abb. 111: Änderung des temperaturabhängigen Magnetisierungsverlaufs (5000 Oe) mit abnehmender Partikelgröße von ZnCr_2O_4 .

Das Eintreten der antiferromagnetischen Ordnung ist schon bei 12,3 nm großen Partikeln nur noch ansatzweise zu detektieren und verschiebt sich leicht zu geringeren Temperaturen von ~ 8 K. Bei 8,6 nm großen Partikeln erkennt man bei 6 K noch schemenhaft eine leichte Veränderung der Magnetisierungskurve, bei noch kleineren Partikeln findet sich keinerlei Hinweis mehr für T_N . Mit

abnehmender Partikelgröße wird, aufgrund der zunehmenden Störung der langreichweitigen magnetischen Wechselwirkung, das Eintreten der antiferromagnetischen Ordnung erschwert. Mit abnehmender Partikelgröße wird eine, im Vergleich zum Volumen, erhöhte Oberfläche erhalten. Oberflächenatome weisen häufig eine andere Koordination als Atome im Partikelinneren auf und daraus können sich neue konkurrierende magnetische Wechselwirkungen ergeben, welche die hier vorliegende antiferromagnetische Wechselwirkung behindern. Eine Abnahme der antiferromagnetischen Wechselwirkung führt zu der hier beobachteten erhöhten Magnetisierung.

Aus dem Hochtemperaturbereich der temperaturabhängigen Magnetisierungskurve wurde über eine CURIE-WEISS-Anpassung ($R^2 > 0,999$) das effektive magnetische Moment sowie die CURIE-WEISS-Temperatur bestimmt. Abb. 112 zeigt die Anpassung an die reziproke Suszeptibilität und Tab. 26 die darüber erhaltenen Parameter.



Tab. 26: Aus CURIE-WEISS-Anpassung erhaltenes effektives magnetisches Moment sowie die CURIE-WEISS-Temperatur bei gegebener Partikelgröße von ZnCr_2O_4 .

$\langle d \rangle / \text{nm}$	μ_{eff} / μ_B	$\Theta_{\text{CW}} / \text{K}$
amorph	3,82(1)	-116(2)
4,4	4,85(2)	-228(3)
8,6	4,85(1)	-240(2)
12,3	5,00(1)	-272(2)
bulk	5,42(1)	-394(1)

Abb. 112: Reziproke Suszeptibilität (20 kOe) von Zinkchromitpartikeln vier verschiedener Größen in Abhängigkeit der Temperatur mit CURIE-WEISS-Anpassung (lila).

Die bestimmte CURIE-WEISS-Temperatur für die Volumenphase liegt in dem nach der Literatur erwarteten Bereich von -390 bzw. -400 K^[8, 48]. Mit abnehmender Partikelgröße nimmt diese weiter zu. Da die CURIE-WEISS-Temperatur ein Maß für die magnetische Kopplungsstärke ist, ist dies in Übereinstimmung mit der schon zuvor berichteten schwächer werdenden antiferromagnetischen Wechselwirkung. Das effektive magnetische Moment der Volumenphase stimmt mit dem Spin-Only-Wert von 5,5 bzw. dem Literaturwert von $5,2 \mu_B$ ^[58] überein. Hier erfolgt mit abnehmender Partikelgröße eine Abnahme. Bei Partikeln, welche nach röntgenographischer Auswertung noch größtenteils amorph vorliegen, werden $3,82 \mu_B$ erhalten. Mit abnehmender Partikelgröße wird ein erhöhter Anteil an Nebenphase erhalten (Kap. 5.3.2) und damit liegt Cr^{+6} vor, welches diamagnetisch ist und somit zu einer magnetischen Verdünnung führt. Weiterhin könnten Oberflächeneffekte zu einem geringeren

magnetischen Moment beitragen.

Neben temperaturabhängigen wurden auch feldabhängige magnetische Messungen durchgeführt. Hier wurden bei 10 K das röntgenographisch noch amorphe Material, eine 12,3 nm große Probe sowie das Volumenmaterial von Zinkchromit untersucht (Abb. 113). Das amorphe Material zeigt einen leicht s-förmigen Verlauf der Magnetisierungskurve.

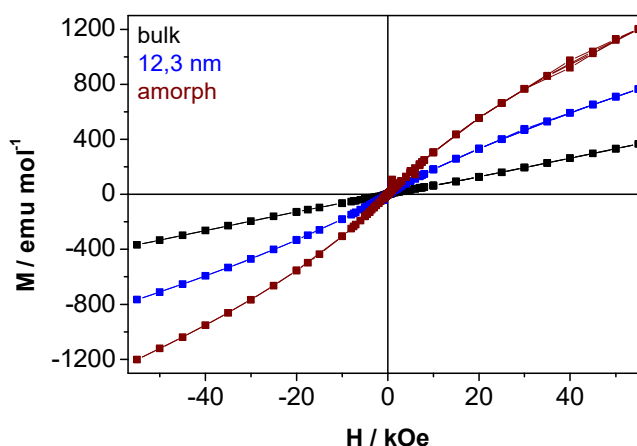


Abb. 113: Molare Magnetisierung von ZnCr_2O_4 unterschiedlicher Partikelgröße bei 10 K in Abhängigkeit der Feldstärke.

Mit zunehmender Kristallinität bzw. Kristallitgröße des Zinkchromits nimmt die maximale Magnetisierung ab und es wird ein zunehmend linearer Verlauf beobachtet, welcher auch in der Literatur berichtet wird^[20]. Hystereseeffekte oder Exchange-bias-Verhalten werden nicht beobachtet. Die feldabhängigen Messungen bestätigen lediglich die abnehmende antiferromagnetische Wechselwirkung mit Verringerung der Partikelgröße.

5.3.8 Zusammenfassung der größenabhängigen Eigenschaften von ZnCr_2O_4

Über die Syntheseroute nach PECHINI ließ sich erfolgreich der Zinkchromitspinell im Größenbereich von 4 nm bis hin zur Volumenphase herstellen. Im Diffraktogramm zeigt sich röntgenographisch rein immer die Spinellphase. Entgegen bisheriger Berichte zu nanokristallinem Zinkchromit wurde ein deutlich größenabhängiger Einfluss auf den Gitterparameter ermittelt, der mit abnehmender Partikelgröße von 8,3265(2) Å für die Volumenphase zu 8,348(1) Å für 4 nm Partikel zunimmt. Die Gitterparameteränderung korreliert, wie auch die Änderung der Dichte, mit der spezifischen Oberfläche. Bei den nanokristallinen Partikeln liegt eine Nebenphase, welche sich mittels EDX, ICP-MS und IR-Spektroskopie nachweisen ließ, vor, vermutlich Chromsäureanhydrid.

Die Magnetisierung von Zinkchromit nimmt mit abnehmender Partikelgröße zu. Dies ist bei kleinen Partikeln auf die zunehmende Störung der langreichweitigen magnetischen Wechselwirkung sowie vermehrtes Auftreten von Fehlstellen zurückzuführen. Dementsprechend sinkt mit der Partikelgröße auch die Ausprägung der NÉEL-Temperatur, welche für die Volumenphase bei 12,5 K liegt. Sie verschiebt sich mit abnehmender Partikelgröße zu niedrigeren Temperaturen und ist unterhalb einer Partikelgröße von ~ 8 nm nicht mehr detektierbar. Antiferromagnetische Signaturen nehmen mit abnehmender Partikelgröße ab, worauf auch die Änderung der CURIE-WEISS-Temperatur und des effektiven magnetischen Moments hinweist. Im Rahmen der Arbeit wurde der Verlauf von Θ_{CW} systematisch von der Volumenphase mit -394 K bis hin zur kleinsten Partikelgröße von 4 nm mit Θ_{CW} von -228 K verfolgt. Das effektive magnetische Moment wurde partikelgrößenabhängig ermittelt, für das es bisher nur Daten vom Volumenmaterial gab. Für die Volumenphase wurden in guter Übereinstimmung zum Literaturwert $5,42 \mu_{\text{B}}$ ermittelt, welches mit der Partikelgröße bis auf $4,85 \mu_{\text{B}}$ für 4 nm große Zinkchromitpartikel abnimmt.

5.4 Partikelwachstum

Um eine gezielte und größenselektive Darstellung von Chromitspinellen zu realisieren, wurde das Wachstum des nanopartikulären Chromitspinells betrachtet. Die über Pyrolyse erhaltenen, ca. 3 nm großen, Partikel (Kap. 5.2.1.1) des Chromitspinells wurden thermisch nachbehandelt, um Partikelwachstum zu induzieren. Das Wachstum der Partikel wurde sowohl unter isochronen als auch unter isothermen Bedingungen verfolgt. Betrachtet wurden dabei die mechanistischen Aspekte des Wachstum sowie die Reproduzierbarkeit der Partikelgröße unter ausgewählten Bedingungen. Die Partikelgrößen wurden über Röntgenpulverdiffraktometrie und deren Verteilung aus elektronenmikroskopische Aufnahmen ermittelt. Wachstumsuntersuchungen wurden stets an zuvor pyrolysierten, kristallinen Spinellpartikeln durchgeführt.

5.4.1 Isochrones Wachstum

Abb. 114 zeigt die Partikelgröße von CoCr_2O_4 in Abhängigkeit der Temperatur bei isochroner Behandlung bei 1 und 4 h. Mit höherer Temperatur erfolgt schnelleres Wachstum der Partikel.

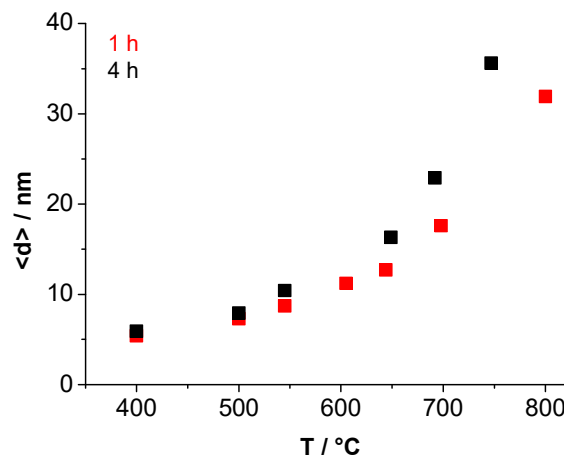


Abb. 114: Partikelgrößenentwicklung bei isochroner Behandlung von CoCr_2O_4 (300 °C, 6 h) in Abhängigkeit von der Temperatur bei 1 und 4 h.

Nach der ARRHENIUS-Gleichung ist eine Geschwindigkeitszunahme des Partikelwachstums mit steigender Temperatur zu erwarten^[83]. Zwischen den isochronen Behandlungen über eine Dauer von einer und vier Stunden ergeben sich erst bei Temperaturen oberhalb von 500 °C Unterschiede. In der Anfangsphase scheint zunächst schnelleres Wachstum der Partikel zu erfolgen.

5.4.2 Isothermes Wachstum

Die Untersuchung des isothermen Wachstums erfolgte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie unter *in-situ*- und *ex-situ*-Bedingungen. Abb. 115 zeigt die Entwicklung der Röntgenpulverdiffraktogramme von CoCr_2O_4 -Partikeln bei thermischer Behandlung $T = 650$ °C unter *in-situ*-Bedingungen.

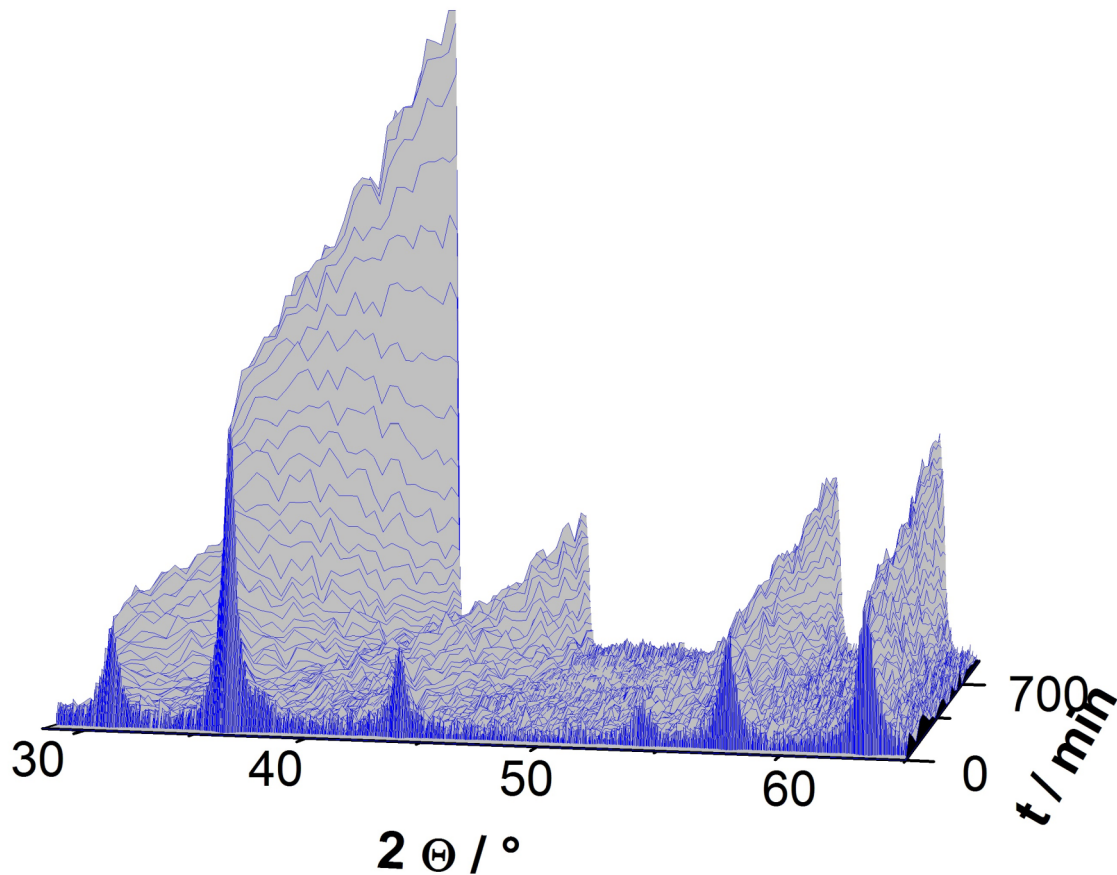


Abb. 115: Entwicklung der Röntgenpulverdiffraktogramme (30-65°) bei *in-situ*-Wachstumsuntersuchung an nanokristallinem Cobaltchromit (6 h, 300 °C) bei einer isothermen Behandlung bei 650 °C.

Mit längerer Dauer der thermischen Behandlung nimmt die Reflexintensität deutlich zu. Die Partikelgröße wurde mittels SCHERRER-Gleichung aus den Reflexhalbwidthsbreiten ermittelt. Der erste Messpunkt wurde direkt nach Erreichen der Temperatur aufgenommen. Schon während des Heizvorgangs erfolgt ein Wachstum der Partikel von 3 auf 9 nm. Abb. 116 gibt die Entwicklung der Partikelgrößen mit der Zeit für eine Temperatur im Intervall von 50 °C zwischen 500 und 700 °C wieder. Es wird je nach Temperatur der isothermen Behandlungen ein qualitativ anderer Kurvenverlauf erhalten.

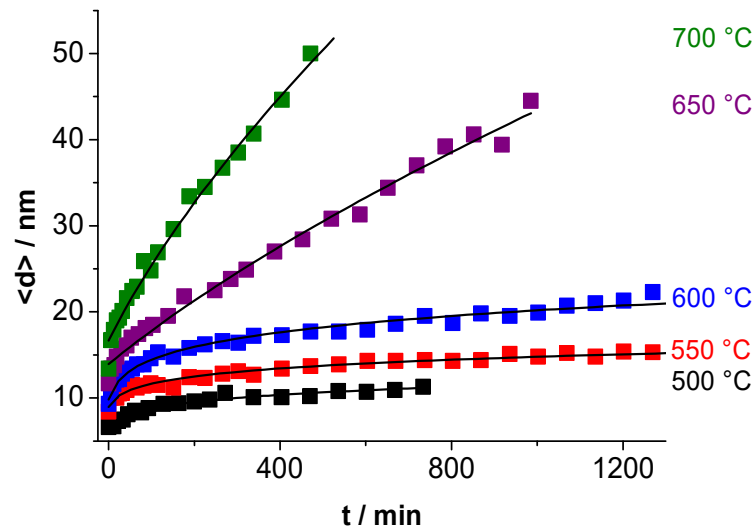
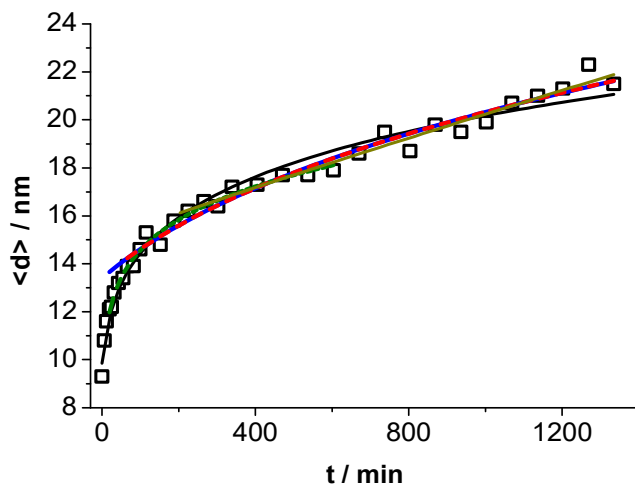


Abb. 116: Partikelgrößenentwicklung von Cobaltchromit (pyrolysiert bei 300 °C, 6 h) bei isothermer Behandlung bei unterschiedlichen Temperaturen unter *in-situ*-Bedingungen.

Die Anpassung der Kurven erfolgte nach dem in Kap. 2.3 vorgestellten Gesetz.

$$d(t) = \sqrt[n]{k \left(t + \frac{d_0^n}{k} \right)} \quad (61)$$

Der Wachstumsexponent weist eine starke Abhängigkeit von der Wahl des angepassten Zeitraums der Wachstumsisotherme auf. In Tab. 27 sind der ermittelte Wachstumsexponent, die Geschwindigkeitskonstante sowie d_0 der Wachstumsisotherme (Abb. 117) bei 600 °C basierend auf der Anpassung unterschiedlicher Zeiträume zusammengefasst.



Tab. 27: Parameter aus der Anpassung der *in-situ*-Wachstumsisotherme von CoCr_2O_4 bei 600 °C.

t/min	k	d_0 /nm	n
0-1335	$4,9(4,7) \cdot 10^5$	9,9(4)	6,7(3)
19-1335	$1,5(1,9) \cdot 10^4$	11,7(4)	5,5(4)
66-1335	83(169)	13,4(4)	3,8(7)
225-1335	0,02(8)	15,0(5)	1(1)
19-604	$3,2(5,4) \cdot 10^6$	10(1)	7,4(6)

Abb. 117: *In-situ*-Wachstumsisotherme von CoCr_2O_4 -Partikeln mit einer Startgröße von 3 nm bei 600 °C.

Da es für gewöhnlich zur Überschneidung von unterschiedlichen Mechanismen beim Partikelwachstum kommt^[85], ist auch ein veränderter Wachstumsexponent bei Anpassung der Isotherme in unterschiedlichen Zeiträumen nicht ungewöhnlich. Nach der Anfangsphase nimmt der Exponent ab und nähert sich dem für klassisch krümmungsbedingtes Wachstum^[85] vorgefundenen Exponenten von 2-3 an. Weitere Wachstumsisothermen werden unter Auslassung der Anfangsphase angepasst, um Einflüsse durch nicht konstante Temperaturen nach Beendigung der Aufheizphase auszuschließen. Die ermittelte Startpartikelgröße d_0 ist deutlich höher als die der 3 nm großen Partikel, welche vorgegeben wurden. Dies hängt mit dem starken Wachstum während der Aufheizphase vor Beginn der Messung zusammen. Die Geschwindigkeitskonstante nimmt mit zunehmender Behandlungsdauer ab. Die Standardabweichung bei der Bestimmung von k ist jedoch sehr hoch. Es kommt zu einem Fehler, welcher oft deutlich höher als der eigentliche Wert ist. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten ist auch bei weiteren *in-situ*-Wachstumsisothermen bei anderen Temperaturen stark fehlerbehaftet (Tab. 28). Eine zuverlässige Bestimmung der Aktivierungsenergie des Partikelwachstums über die ARRHENIUS-Gleichung ist somit nicht möglich. Mit zunehmender Temperatur der isothermen Behandlung wird eine höhere Startpartikelgröße d_0 gefunden.

Tab. 28: Parameter aus der Anpassung von *in-situ*-Wachstumsisothermen 3 nm großer CoCr_2O_4 -Partikel bei verschiedenen Temperaturen.

T / °C	t / min	k	d_0 / nm	n
500	6-734	$5,1(9,2) \cdot 10^5$	6,2(6)	8,2(8)
550	19-1535	$6,2(9,6) \cdot 10^6$	9,7(4)	8,4(6)
600	19-1335	$1,5(1,9) \cdot 10^4$	11,7(4)	5,5(4)
650	19-985	0,07(5)	15,0(4)	1,2(2)
700	19-1069	0,5(3)	18(1)	1,5(1)

In der Aufheizphase vor der ersten Messung erfolgt schon starkes Wachstum der Partikel. Mit zunehmender Temperatur wird so auch eine erhöhte Startpartikelgröße erhalten. Der Wachstums-exponent wird mit höherer Temperatur der isothermen Behandlung geringer. Der hohe Exponent von acht liegt oberhalb dessen was sich physikalisch mit einem Wachstumsmechanismus korrelieren lässt, ist jedoch für nanokristalline Partikel nicht ungewöhnlich. Für nanopartikuläres SnO_2 , welches ebenfalls über einen Sol-Gel-Prozess hergestellt wurde, werden Exponenten bis hin zu 21 berichtet^[87, 88].

Cobaltchromit weist mit zunehmendem x von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ schnelleres Partikelwachstum (Kap. 5.2.1.1) auf. Dies zeigt sich auch bei den Wachstumsisothermen (Abb. 118).

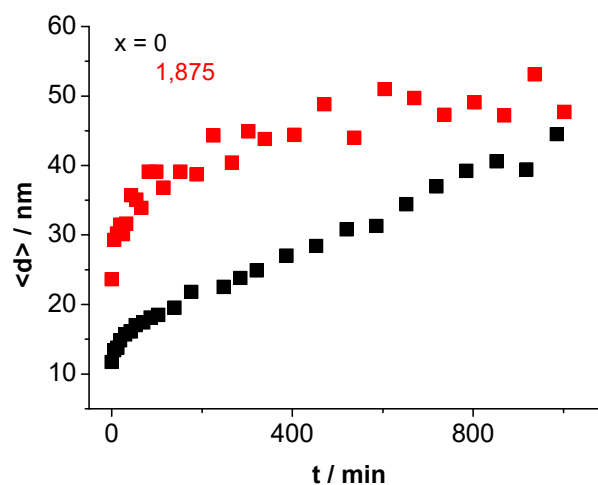


Abb. 118: *In-situ*-Wachstumsisothermen von CoCr_2O_4 und $\text{Co}_{2,875}\text{Cr}_{0,125}\text{O}_4$ -Partikeln bei 650 °C.

Nach der Aufheizphase besitzen die cobaltreichen Partikel eine deutlich höhere Partikelgröße und wachsen zunächst schneller. Mit andauernder thermischer Behandlung nähert sich die Partikelgröße der beiden Phasen des Cobaltchromits wieder an. Dies äußert sich auch in einem unterschiedlichen Wachstumsexponenten, welcher bei dem cobaltreicheren Spinell deutlich höher ist (Tab. 29).

Tab. 29: Parameter aus der Anpassung von *in-situ*-Wachstumsisothermen von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ -Partikeln bei verschiedenen Temperaturen und Cobaltgehalten.

T / °C	x	t / min	k	d_0 / nm	n
650	0	19-985	0,07(5)	15,0(4)	1,2(2)
	1,875	19-936	$0,6(2,5) \cdot 10^9$	23,4(15,6)	7,5(1,1)
500	0	6-734	$5,1(9,2) \cdot 10^5$	6,2(6)	8,2(8)
	0,4	25-1652	$0,7(3,3) \cdot 10^{18}$	13(2)	17(2)
	1	25-1652	$3,4(4,9) \cdot 10^7$	13,5(3)	8,2(5)

Eine generelle Zunahme des Wachstumsexponenten mit dem Cobaltgehalt des Cobaltchromits liegt jedoch nicht vor. So wird bei Wachstumsisothermen bei $T = 500$ °C ein Exponent bestimmt, welcher mit dem Cobaltgehalt schwankt. Auch die Mikrostruktur der Partikel kann eine Auswirkung auf das Wachstum haben. Da für die Synthese von möglichst kleinen Partikeln des Cobaltchromitspinells eine geringere Temperatur bzw. kürzere Behandlungszeiten bei der Pyrolyse nötig sind und die erhaltene Partikelgröße trotzdem höher ist als beim chromreichen Spinell, kann hier eine Beeinflussung durch die Mikrostruktur auf das Wachstum nicht ausgeschlossen werden.

Einen weiteren Hinweis auf den Wachstumsmechanismus der Partikel kann aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen gewonnen werden. Partikelgrößenverteilungen der über die Sol-Gel-Route hergestellten Partikel von Zinkchromit (Kap. 5.3.6) und Cobaltchromit (Kap. 5.2.1.9) sind monomodal und weisen Tailing auf, erstrecken sich über einen kleinen Größenbereich und lassen sich mit einer Log-Normalverteilung gut beschreiben. Dies spricht gegen ein Wachstum im Sinne von OSTWALD-Reifung, bei dem Partikel diffusionskontrolliert auf Kosten kleiner Partikel wachsen. Hier liegt bei der Größenverteilung für gewöhnlich eine zu geringerer Größe hin verschobene Asymmetrie der Größenverteilung, ein Fronting^[90], vor. Bei Wachstum nach der orientierten Anlagerung sind in elektronenmikroskopischen Aufnahmen häufig stäbchenförmige Anlagerungen von Partikeln, welche kristallographisch orientiert miteinander verwachsen sind^[91], zu erkennen. Für solche Anlagerungen gibt es bei den Chromitspinellen keine Hinweise.

5.4.3 Zusammenfassung des Partikelwachstums

Das Partikelwachstum der Chromitspinellpartikel wurde unter isochronen und isothermen Bedingungen untersucht. Isotherme Wachstumskurven konnten mit dem klassischen Potenzgesetz für Partikelwachstum beschrieben werden. Die Wachstumsexponenten zeigen in Abhängigkeit vom gewählten Zeitfenster große Abweichungen untereinander und erlauben keine Rückschlüsse auf einen Wachstumsmechanismus. Die elektronenmikroskopische Aufnahmen sprechen gegen das Vorliegen

von OSTWALD-Reifung oder orientierter Anlagerung. Allgemein konnte keine Zuordnung des Partikelwachstums zu einem Mechanismus erfolgen, was mit dem gleichzeitigen Vorliegen mehrerer unterschiedlicher Mechanismen zusammenhängen kann. Es ist jedoch möglich, aufgrund der empirischen Daten eine gewünschte mittlere Partikelgröße des Chromitspinells gezielt herzustellen.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeit wurden die Eigenschaften von Zinkchromit ZnCr_2O_4 und Cobaltchromit $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0-2$) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und Partikelgröße untersucht. Die Synthese der Partikel erfolgte nach einem *bottom-up*-Prozess, der Sol-Gel-Route nach PECHINI. CoCr_2O_4 -Nanopartikel wurden zusätzlich tribomechanisch über eine *top-down*-Methode dargestellt. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie wurden die strukturellen Eigenschaften sowie die Phasenreinheit der Chromitpartikel untersucht. Eine weitere Betrachtung der Partikel hinsichtlich der Reinheit und Zusammensetzung erfolgte mittels ICP-MS und EDX. Zur Charakterisierung der Oberflächenmorphologie sowie Mikrostruktur wurden Sorptionsmessungen und elektronenmikroskopische Aufnahmen verwendet. Der Fokus der Untersuchungen lag auf den magnetischen Eigenschaften der Chromitspinelle, welche mittels SQUID-Magnetometrie ermittelt wurden. Es wurden die allgemeinen magnetischen Charakteristika wie Ordnungstemperaturen, effektives magnetisches Moment und CURIE-WEISS-Temperatur bestimmt. Weiterhin erfolgte die Bestimmung der Austauschintegrale der magnetischen Wechselwirkungen des Cobaltchromits.

Über die Sol-Gel-Route sind Zinkchromitpartikel in einem Größenbereich von 4 nm bis zur Volumenphase sowie Cobaltchromitspinelle über den gesamten Mischphasenbereichs $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0-2$) zugänglich. Mit steigendem Cobaltgehalt des Spinells erhöht sich die nach der Pyrolyse erhaltene Partikelgröße von 3 nm für $x = 0$ auf 7 nm für $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$. Die Verringerung der Partikelgröße mit zunehmendem Chromgehalt bei sonst gleicher Behandlung konnte mit der Kristallisationshemmung des chromreichen Spinells korreliert werden. Tribomechanisch kann nc- CoCr_2O_4 bis zu einer minimalen Größe von 9 nm ausgehend von der Volumenphase hergestellt werden.

Isotherme, zeitabhängige Partikelvergrößerungen lassen sich mit einem verallgemeinerten klassischen Potenzgesetz beschreiben. Die Wachstumsexponenten schwanken allerdings in Abhängigkeit des gewählten Zeitfensters erheblich und erlauben keine Rückschlüsse auf einen Mechanismus. Die aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmten Partikelgrößenverteilungsfunktionen sprechen gegen ein Partikelwachstum im Sinne der OSTWALD-Reifung. Die Kenntnis des zeitabhängigen Partikelwachstums bei gegebener Temperatur erlaubt eine definierte Synthese von nanokristallinen Chromitspinellen vorgegebener mittlerer Partikelgröße.

Die Volumenphasen von $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0-2$) konnten phasenrein über den gesamten Mischphasenbereich hergestellt werden. Die magnetischen Kenndaten, wie die ferrimagnetische CURIE-Temperatur T_C , die spiralmagnetische Ordnung T_S , der inkommensurable zu kommensurable Übergang

T_I , die CURIE-WEISS-Temperatur Θ_{CW} und das effektive magnetische Moment μ_{eff} für $CoCr_2O_4$ stimmen gut mit den literaturbekannten Daten überein. Über einen molekularefeldtheoretischen Ansatz konnten aus dem hyperbolischen Verlauf der Magnetisierung im Hochtemperaturbereich die Austauschintegrale der magnetischen Wechselwirkungen berechnet werden. Die für $CoCr_2O_4$ erhaltenen Werte bestätigen sowohl theoretisch berechnete als auch gemessene Größen. Die magnetischen Kenndaten und Austauschintegrale wurden erstmals zusammensetzungsabhängig für einzelne Phasen aus dem gesamten Mischphasenbereich von $Co_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ ($x = 0-2$) bestimmt. Bedingt durch die magnetische Verdünnung von $t_{2g}^3-Cr^{3+}$ durch $t_{2g}^6-Co^{3+}(ls)$ verändern sich die magnetischen Eigenschaften der Cobaltchromitspinelle systematisch. Auffällige Änderungen im Verlauf der Eigenschaften liegen bei $x = 0,5$ und $1,375$ von $Co_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ vor. Sie korrelieren mit den Perkolationsschwellen $p_c = 0,4$ und $1,36$ für die magnetischen BB- und AB-Wechselwirkungen von kubischen Spinellen.

Die über den *bottom-up*-Prozess hergestellten nanokristallinen Spinelle liefern fremdreflexfreie Diffraktogramme für $Co_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ ($x = 0-2$). Der Gitterparameter a nimmt parallel zur Partikelgröße und konträr zu der üblicherweise bei oxidischen Materialien beobachteten Gitteraufweitung ab. Aufgrund der Kristallisationshemmung chromreicher Spinelle bilden sich bei kleineren Partikelgrößen chromdefizitäre Spinelle aus, deren Gitterparameter entsprechend dem VEGARDSchen Verhalten von Cobaltchromit geringer sind als diejenigen der vorgegebenen Zielzusammensetzung. Dementsprechend zeigt sich mit höherem Chromgehalt des Spinells eine deutlicher ausgeprägte Differenz des Gitterparameters der nanokristallinen Phase im Vergleich zur Volumenphase. Durch die Gitterkontraktion bedingt, erfolgt eine Rotverschiebung der Banden im IR-Spektrum mit abnehmender Partikelgröße. Bei den Nanopartikeln liegen zusätzlich zur chromdefizitären Spinellphase noch amorphe Nebenphasen, vermutlich Cobaltchromat/dichromat und Chromsäureanhydrid, vor.

Nanokristalline Phasen von $Co_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ weisen ein teils erheblich verändertes magnetisches Verhalten gegenüber der Volumenphase auf. Die maximale molare Magnetisierung der nanokristallinen Phasen ist, unabhängig von der Zusammensetzung, stets geringer. Die steigende Anzahl an Oberflächentomen, welche häufig eine abweichende Koordination aufweisen, kann zu mehr fehlgeordneten Spins und so, z.B. über *spin-canting*, zu einer Reduktion der Magnetisierung führen. Mikroskopische $CoCr_2O_4$ -Partikel zeigen die unterhalb der CURIE-Temperatur T_C für die Volumenphase bekannte spiralmagnetische Ordnung T_S und einen Übergang T_L von einer inkommensurablen zu einer kommensurablen Anordnung. Mit Reduktion der Partikelgröße nimmt die Ausprägung der eintretenden Ordnung schnell ab. Unterhalb von 15 nm ist eine Zuordnung der Ordnungstemperaturen T_S und T_L nicht mehr möglich, was insofern verständlich ist, da die Ausbildung der spiralmagnetischen

Anordnung bei T_S und T_L eine langreichweitige magnetische Wechselwirkung auf einer Längenskala erfordert, die jenseits der mittleren Partikelgröße liegt. Die CURIE-Temperatur verschiebt sich ausgehend von 100 K für die Volumenphase zu niedrigeren Temperaturen, bis hin zu 83 K bei 5 nm großen Partikeln ($x = 0$). Dieser Effekt wird im Wesentlichen durch die Bildung eines cobaltreicheren Spinells mit geringerer Partikelgröße hervorgerufen und weist, entsprechend den Volumenphasen mit zunehmendem Cobaltanteil, eine magnetische Verdünnung und damit eine geringere CURIE-Temperatur auf. Das Chromdefizit mit abnehmender Partikelgröße verursacht eine Zunahme der CURIE-WEISS-Temperatur Θ_{CW} und eine Abnahme des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} . Erhöht man den Cobaltgehalt der Zielzusammensetzung von Cobaltchromit, sind die Änderungen schwächer ausgeprägt, da das mit der Partikelgrößenreduktion einhergehende Chromdefizit sich durch den von vornherein geringeren Chromgehalt weniger stark auswirkt. Neben dem Einfluss des partikelgrößenabhängigen n_{Co}/n_{Cr} -Stoffmengenverhältnisses auf die magnetischen Eigenschaften, wirkt sich auch die Bildung von Nebenphasen, wie etwa Cr^{+6} -Verbindungen, aus.

Die Austauschintegrale von $nc\text{-CoCr}_2\text{O}_4$ werden bei Partikelgrößenreduktion des Spinells bis 15 nm nicht merklich beeinflusst. Unterhalb von 15 nm wird für alle drei magnetischen Wechselwirkungen eine Abnahme gefunden, die auf zunehmende Fehlordnung bzw. Zusammensetzungsabweichung zurückgeführt wird.

Feldabhängige magnetische Messung bei 10 K ergeben für die nanokristallinen Phasen eine Hysterese mit geringerer Koerzitivfeldstärke und Remanenz als für die Volumenphase. Im Bereich von 50-70 K wird ein s-förmiger Verlauf ohne Hysterese erhalten, dessen LANGEVIN-Anpassung für $nc\text{-CoCr}_2\text{O}_4$ eine mittlere Partikelgröße liefert, die in guter Übereinstimmung mit der aus der Halbwertsbreite der Reflexe bestimmten ist. Die Nanopartikel zeigen superparamagnetisches Verhalten. Am Beispiel von Co_2CrO_4 wurde die Verschiebung der Blocking-Temperatur in Abhängigkeit von der Partikelgröße und des Feldes gezeigt. Anhand einer NÉEL-WOHLFARTH-Auftragung zeigt sich die Verringerung der Nullfeldblocking-Temperatur und die Erhöhung der Anisotropiefeldstärke mit abnehmender Partikelgröße.

Es werden verschiedene Eigenschaftsänderungen für $nc\text{-Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Partikelgröße beobachtet. Teils gibt es signifikante Einflüsse durch die von der Volumenphase abweichende Zusammensetzung der Nanopartikel. Eine klare Trennung der größen- und zusammensetzungsabhängigen Effekte ist bei nanokristallinem Cobaltchromit nicht trivial. Änderungen des Gitterparameters, der Dichte, der Ordnungstemperatur T_C , des effektiven magnetischen Moments und der CURIE-WEISS-Temperatur von $nc\text{-CoCr}_2\text{O}_4$ korrelieren mit der spezifischen Oberfläche. Damit folgen diese Änderungen dem fundamentalen Prinzip in den Nanowissenschaften.

Tribomechanisch hergestellte Nanopartikel von CoCr_2O_4 zeigen teils abweichende Eigenschaften gegenüber Partikeln, die über die Sol-Gel-Route hergestellt wurden. Eine deutliche Änderung des Gitterparameters mit der Partikelgröße liegt hier nicht vor. Für tribomechanisch zerkleinerte Partikel wird aus WILLIAMSON-HALL-Auftragungen jeweils eine dreimal größere Gitterverformung bestimmt, als für Partikel vergleichbarer Größe, die über die Sol-Gel-Route hergestellt wurden. Eine große Gitterverformung ist bei der Herstellungsart aufgrund der hohen Energiespitzen nicht unüblich und führt gewöhnlich zu einer breiten Partikelgrößenverteilung. Da die erhöhte Gitterverformung die Größenbestimmung nach SCHERRER beeinflusst und keine statistische Auswertung von elektronenmikroskopischen Aufnahmen aufgrund starker Agglomeratbildung erfolgen konnte, ist eine präzise Aussage zu den Eigenschaften einer spezifischen mittleren Partikelgröße nicht möglich.

Wie auch bei dem über die Sol-Gel-Route hergestellten Cobaltchromit verringert sich mit der Partikelgröße die Dichte, das effektive magnetische Moment und die maximale molare Magnetisierung. Die CURIE-WEISS-Temperatur erhöht sich. Die Änderungen korrelieren jedoch nicht eindeutig mit der spezifischen Oberfläche. Ein Einfluss durch die Gitterverformung sowie verstärkt auftretende Fehlordnung ist hier möglich. Die Gitterverformung und Fehlordnung können auch bewirken, dass die langreichweitigen magnetischen Wechselwirkungen T_s und T_L bereits bei einer Partikelgröße von 30 nm nicht mehr detektierbar sind und zu einer Verringerung der Austauschintegrale der magnetischen Wechselwirkungen führen. Eine Beeinflussung der ferrimagnetischen AB-Wechselwirkung durch die Partikelgröße erfolgt nicht, T_C liegt konstant bei 100 K.

Über die Sol-Gel-Route hergestelltes nanokristallines Zinkchromit weist, entgegen bisheriger Berichte, eine deutliche Abhängigkeit des Gitterparameters von der Partikelgröße auf. Der Gitterparameter nimmt mit abnehmender Partikelgröße von 8,3265(2) Å für die Volumenphase auf 8,348(1) Å für 4 nm große Partikel zu. Die Gitterparameteränderung sowie die Änderung der Dichte korreliert mit der spezifischen Oberfläche. Wie auch bei dem über die Sol-Gel-Route hergestellten nc-Cobaltchromit liegt bei den Nanopartikeln von Zinkchromit eine Nebenphase, vermutlich Chrmsäureanhydrid, vor.

Die Magnetisierung von Zinkchromit nimmt mit abnehmender Partikelgröße zu. Dies ist bei kleinen Partikeln auf die zunehmende Störung der langreichweitigen magnetischen Wechselwirkung sowie vermehrtes Auftreten von Fehlstellen zurückzuführen. Dementsprechend sinkt mit der Partikelgröße auch die Ausprägung der NÉEL-Temperatur, welche für die Volumenphase bei 12,5 K liegt. Sie verschiebt sich mit abnehmender Partikelgröße zu niedrigeren Temperaturen und ist unterhalb einer Partikelgröße von ~ 8 nm nicht mehr detektierbar. Antiferromagnetische Signaturen nehmen mit abnehmender Partikelgröße ab, worauf auch die Änderung der CURIE-WEISS-Temperatur und des effektiven magnetischen Moments hinweist. Im Rahmen der Arbeit wurde der Verlauf von Θ_{CW}

systematisch von der Volumenphase mit -394 K bis hin zur kleinsten Partikelgröße von 4 nm mit Θ_{CW} von -228 K verfolgt. Das effektive magnetische Moment wurde partikelgrößenabhängig ermittelt, für das es bisher nur Daten vom Volumenmaterial gab. Für die Volumenphase wurden in guter Übereinstimmung zum Literaturwert $5,42 \mu_B$ ermittelt, welches mit der Partikelgröße bis auf $4,85 \mu_B$ für 4 nm große Zinkchromitpartikel abnimmt.

6.1 Summary

In the course of this work the properties of zinc chromite $ZnCr_2O_4$ and cobalt chromite $Co_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ ($x = 0-2$) were analysed depending on composition and particle size. Synthesis was carried out by a bottom-up process, the sol-gel route from PECHINI. Additionally, $CoCr_2O_4$ nanoparticles were synthesised by a tribomechanical top-down process. The structural properties and the phase purity of the chromite particles were analysed via X-ray powder diffraction and IR-spectroscopy. A further study of the purity and composition of the particles was carried out by ICP-MS and EDX. Sorption measurements and electron microscopy were used to characterise the surface morphology and microstructure. The primary focus of this research were the magnetic properties of the chromite spinels, which were examined by SQUID-magnetometry. The main magnetic characteristics, like the ordering temperature, the effective magnetic moment and the CURIE-WEISS temperature were determined, as were the exchange integrals of the magnetic interactions of cobalt chromite.

Zinc chromite particles from 4 nm up to bulk and cobalt chromite spinel over the whole composition range of $Co_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ ($x = 0-2$) could be synthesised using the sol-gel route. Due to the higher cobalt content of the spinel, the starting particle size after pyrolysis rises from 3 nm for $x = 0$ to 7 nm for $Co_{2,75}Cr_{0,75}O_4$. The reduction of particle size with rising chromium content by similar treatment could be correlated with the inhibition of crystallisation of the chromium-rich spinel. Tribomechanical synthesis of nc- $CoCr_2O_4$ leads to a minimal particle size of 9 nm.

Isothermal, time-dependent particle coarsening can be described by a generalised classical power law. The growth exponent fluctuates depending on the chosen time slot, and allows no conclusion of the present mechanism to be drawn. Particle size distributions, obtained from electron-microscopical pictures, contradict OSTWALD-ripening. The knowledge of the time-dependent particle coarsening by given temperature permits a selective synthesis of nanocrystalline chromite spinel with a predetermined mean particle size.

Bulk phases of $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0-2$) could be synthesised in pure phase over the whole composition range. The magnetic characteristics like the ferrimagnetic CURIE temperature T_C , the spiral magnetic ordering T_S , the incommensurable to commensurable transition T_L , the CURIE-WEISS temperature Θ_{CW} and the effective magnetic moment μ_{eff} of CoCr_2O_4 are in accordance with common literature data. Using a mean field approach, the exchange integrals could be calculated from the hyperbolic course of the magnetisation in the high temperature range. The obtained values for CoCr_2O_4 are in agreement with the theoretically calculated and measured data. For the first time, the magnetic characteristics and exchange integrals were determined of several phases over the whole composition range from $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0-2$). Induced by the magnetic dilution from $t_{2g}^3\text{-Cr}^{3+}$ with $t_{2g}^6\text{-Co}^{3+}(\text{ls})$ the magnetic properties of the chromite spinels change systematically. Remarkable changes in the course of the properties are at $x = 0.5$ and 1.375 of $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$. This correlates with the percolation limit p_c 0.4 and 1.36 for the magnetic BB- and AB-interaction of cubic spinels.

The nanocrystalline spinels $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0-2$), synthesised by a bottom-up process, show pure phase in the x-ray diffractogram. The lattice parameter a increases with particle size and contrary to the normally observed lattice expansion for oxidic materials. Because of the inhibition of crystallisation of chromium-rich spinels, a spinel with chromium deficit was built at smaller particle size, whose lattice parameters were less than those of the predetermined composition, in agreement to VEGARDs behaviour of cobalt chromite. Accordingly the difference between the lattice parameter of nanocrystalline to that of bulk material is more distinct with higher chromium content. The lattice contraction causes a hypsochromic shift of the IR-bands with dropping particle size. Nanoparticles have, in addition to the lean chromium spinel, an amorphous byproduct, presumably cobalt chromate/dichromate and chromium acid anhydride.

Magnetic properties of the nanocrystalline phases of $\text{Co}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ change significantly in comparison to bulk. The maximum molar magnetisation of the nanoparticles decreases independently of the composition. The rising number of surface atoms, which often have a divergent coordination, can lead to more disordered spins and so, for example by spin-canting, cause a reduction in magnetisation. Microscopic particles of CoCr_2O_4 show the spiral-magnetic ordering T_S and the incommensurable to commensurable transition T_L , which is known for the bulk material and lies below the CURIE-temperature. With particle size reduction the manifestation of the occurring ordering rapidly diminishes. Below 15 nm the ordering temperatures T_S and T_L are no longer traceable, which is easily comprehensible because the formation of the spiral-magnetic arrangement at T_S and T_L requires long-range magnetic interaction on a length scale, which lies beyond the mean particle size.

The CURIE-temperature shifts from 100 K for the bulk phase, down to 83 K for 5 nm particles ($x = 0$).

The shift is mainly caused by the formation of a cobalt-rich spinel with particle size reduction and shows, like the bulk phases with rising cobalt content, a magnetic dilution which leads to a lower CURIE-temperature. The chromium deficit with smaller particle size leads to an increase of the CURIE-WEISS temperature Θ_{CW} and a decrease of the effective magnetic moment μ_{eff} . Variation of the predetermined composition of cobalt chromite to a higher cobalt content reduce the magnitude of the changes, since the chromium deficit with dropping size is less due to the smaller chromium content of the spinel from the outset. Beside the particle size dependent molar ratio of n_{Co}/n_{Cr} , the byproducts further increase the influence on the magnetic properties, for example by the creation of Cr^{+6} compounds.

The exchange integrals of nc- $CoCr_2O_4$ are not significantly influenced up to a particle size reduction to 15 nm. Below 15 nm all three magnetic interactions decrease, which can be traced back to rising disorder and respectively deviation of the composition.

Field dependent magnetic measurements of nanocrystalline spinels at 10 K show a hysteresis with smaller coercivity and remanence compared to bulk. In the temperature range from 50-70 K an s-shaped curve without hysteresis is measured, whose LANGEVIN-fit yields mean particle sizes of nc- $CoCr_2O_4$, which are in good agreement with the via SCHERRER equation calculated. The nanoparticles show superparamagnetic behaviour. Exemplary for Co_2CrO_4 the shift of blocking temperature dependent on particle size and magnetic field is shown. By the means of a NÉEL-WOHLFARTH fit, the decrease of the zero field blocking temperature and the increase of anisotropy field force with dropping particle size appears .

There are several property changes for nc- $Co_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ according to composition and particle size. Partly, there are significant influences on the composition of the nanoparticles, which are divergent from bulk. A distinct separation between size and composition dependent effects on nanocrystalline cobalt chromite is not easy. Changes of lattice parameter, density, ordering temperature T_C , effective magnetic moment and CURIE-WEISS temperature from nc- $CoCr_2O_4$ correlate with the specific surface. Thereby these changes follow the fundamental principle of nanoscience.

Tribomechanically synthesised nanoparticles of $CoCr_2O_4$ show divergent properties to particles which were synthesised by sol-gel route. There is no significant change of the lattice parameter with particle size. The strain for tribomechanically synthesised particles, received from WILLIAMSON-HALL fits, are three times larger than for particles with same size from the sol-gel route. A high strain is, due to the local high energy impact, not unusual for tribomechanical synthesis and normally leads to a broad particle size distribution. Given that the high strain influences the particle size determination via SCHERRER equation and that, because of high agglomeration, no statistical analyses of the electron

microscopic pictures could be carried out, a clear statement to the properties of a specific mean particle size is not possible.

Likewise the via sol-gel route synthesised cobalt chromite, decreases the density, the effective magnetic moment and the maximal molar magnetisation with particle size. The CURIE-WEISS temperature increases. However these changes do not correlate clearly with the specific surface. It could be caused by the influence of strain and disorder. These could also cause the magnetic ordering temperatures T_s and T_L to not be detected at a particle size of 30 nm and lead to a decrease of the exchange integrals of the magnetic interactions. There is no influence on the ferrimagnetic AB-interaction through particle size, T_C remains at 100 K.

Via sol-gel route synthesised nanocrystalline zinc chromite shows, contrary to previous reports, a clear size-dependent influence onto the lattice parameter. With decreasing size the lattice parameter increases from 8.3265(2) Å for bulk up to 8.348(1) Å for 4 nm particles. The change of lattice parameter and density with particle size correlates with the specific surface. In addition to the via sol-gel route synthesised nc-cobalt chromite, nanoparticles of zinc chromite have a byproduct, presumably chromium acid anhydride.

The magnetisation from zinc chromite increases with decreasing particle size. This can be attributed to increasing distortion of the long-range magnetic interaction and increasing defects with decreasing size. Accordingly the expression of the NÉEL temperature is weaker with particle size reduction, which is 12.5 K for the bulk material. It shift to lower temperature with decreasing size and is not detectable below ~8 nm. The antiferromagnetic signatures diminish with decreasing particle size, indicated by the change of CURIE-WEISS temperature and effective magnetic moment. Within this work the systematic changes of Θ_{CW} from bulk phase with -394 K down to 4 nm with a Θ_{CW} of -228 K were pursued. The effective magnetic moment was determined dependent on particle size, for which until now only the value for the bulk material is known. For bulk phase, in accordance to literature, 5.42 μ_B were found and diminishes with decreasing particle size to 4.85 μ_B of 4 nm zinc chromite particles.

7 Literaturverzeichnis

- [1] M. Edrissi, A.Z. Keshavarz, *Nano-Micro Lett.* **2012**, 4, 2, 83-89.
- [2] S.K. Durrani, S.Z. Hussain, K. Saeed, Y. Kahn, M. Arif, N. Ahmed, *Turk. J. Chem.* **2012**, 36, 111-120.
- [3] M. Maczka, M. Ptak, M. Kurnatowska, J. Hanuza, *Materials Chem. and Physics*, **2013**, 138, 682-688.
- [4] M. Ptak, M. Maczka, K. Hermanowicz, A. Pikul, J. Hanuza, *J. Solid. State. Chem.* **2013**, 199, 295-304.
- [5] S.V. Bangale, S.R. Bamane, *Arch. Appl. Sci. Res.* **2011**, 3, 4, 300-308.
- [6] S.A. Hosseini, M.C. Alvarez-Galvan, J.L.G. Fierro, A. Niaei, D. Salari, *Ceram. Int.*, **2013**, 39, 8, 9253-9261.
- [7] D. Gingasu, I. Mindru, L. Patron, D.C. Culita, J. M. Calderon-Moreno, L. Diamandescu, M. Feder, O. Oprea, *J. Phys. Chem. Solids*, **2013**, 74, 9, 1295-1302.
- [8] H. Martinho, N.O. Moreno, J.A. Sanjurjo, C. Rettori, *Phys. Rev. B*, **2001**, 64, 024408.
- [9] I. Kagomiya, H. Sawa, K. Siratori, K. Kohn, M. Toki, Y. Hata, E. Kita, *Ferroelectrics*, **2002**, 268, 327-332.
- [10] G. Lawes, B. Melot, K. Page, C. Ederer, M.A. Hayward, Th. Proffen, R. Seshadri, *Phys. Rev. B*, **2006**, 74, 024413.
- [11] I. Kim, Y. Seok Oh, Y. Liu, S. Hwan Chun, J-S. Lee, K-T. Ko, J-H. Chung, K. Hoon Kim, *Appl Phys. Lett.* **2009**, 94, 042505.
- [12] M. Uhlarz, A.V. Pronin, J. Wosnitza, A.S. Prokhorov, A.A. Bush, *Phys. Chem. Miner.* **2013**, 40, 203-206.
- [13] T.A. Kaplan, N. Menyuk, *Philosophical Magazine*, **2007**, 87, 25, 3711-3785.
- [14] C. Suchomski, C. Reitz, K. Brezesinski, C. Taveres de Sousa, M. Rohnke, K. Iimura, J.P. Esteves de Araujo, T. Brezesinski, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 155-165.
- [15] S. Lei, L. Liu, C. Wang, X. Shen, C. Wang, D. Guo, S. Zeng, B. Cheng, Y. Xiao, L. Zhou, *Cryst. Eng. Comm.* **2014**, 16, 277-286.
- [16] R.J. Makkonen, *Suomen kemistilehti*, **1962**, 35B, 230-234.
- [17] P. Bracconi, L. Berthod, L-C. Dufour, *Ann. Chim. Fr.* **1979**, 4, 331-338.
- [18] R. Padam, S. Ravi, S. Ramakrishnan, A.K. Grover, D. Pal, *J. Magn. Magn. Mater.* **2014**, 371, 144-148.
- [19] O. Fruchart, A. Thiaville, C. R., *Physique*, **2005**, 6, 921-933.

- [20] S. Chattopadhyay, S. Giri, S. Maiumdar, *Phys. Status Solidi B*, **2013**, 250, 9, 1913-1918.
- [21] X. H. Chen, H.T. Zhang, C.H. Wang, X.G. Luo, P.H. Li, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 23, 4419-4421.
- [22] C. Rath, P. Mohanty, *J. Supercond. Nov. Magn.* **2011**, 24, 4, 629-633.
- [23] D.P. Dutta, J. Manjanna, A.K. Tyagi, *J. Appl. Phys.* **2009**, 106, 043915.
- [24] S. Li, Z. Huang, G. Zhao, W. Zou, Y. Zheng, Y. Du, *Solid State Phenomena*, **2007**, 121-123, 889-892.
- [25] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg+Teubner, **2008**, 6. Auflage, Wiesbaden, S.303ff.
- [26] F. Bosi, G.B. Andreozzi, U. Halenius, H. Skogby, *Am. Mineral.* **2011**, 96, 594-598.
- [27] M.C. Kemei, P.T. Barton, S.L. Moffit, M.W. Gaultois, J.A. Kurzman, R. Seshadri, M.R. Suchomel, Y-I. Kim, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2013**, 25, 326001.
- [28] V.N. Glazkoov, A.M. Farutin, V. Tsurkan, H-A. Krug von Nidda, A. Loidl, *Phys. Rev. B*, **2009**, 79, 024431.
- [29] L. Mančić, Z. Marinković, P. Vulic, C. Moral, O. Milošević, *Sensors*, **2003**, 3, 415-423.
- [30] K. Hirota, T. Inoue, N. Mochide, A. Ohtsuka, *J. Ceram. Soc. Jap.* **1990**, 98, 9, 976-986.
- [31] N. Menyuk, K. Dwight, A. Wold, *J. Phys.* **1964**, 25, 528-536.
- [32] L.J. Chang, D.J. Huang, W-H Li, S-W Cheong, W. Ratcliff, J.W. Lynn, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2009**, 21, 456008.
- [33] S. Kitani, M. Tachibana, N. Taira, H. Kawaji, *Phys. Rev. B*, **2013**, 87, 064402.
- [34] S. Bordács, D. Varjas, I. Kézsmárki, G. Mihály, L. Baldassarrem A. Abouelsayed, C.A. Kuntscher, K. Ohgushi, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 103, 077205.
- [35] L. Vegard, *Z. Phys.* **1921**, 5, 1, 17-21.
- [36] M. Casas Cabanas, G. Binotto, D. Larcher, A. Lecup, V. Giordani, J.M. Tarascon, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 1939-1947.
- [37] G.L. Castiglioni, G. Minelli, P. Porta, A. Veccari, *J. Solid State Chem.* **2000**, 152, 526-532.
- [38] U. Zavyalova, B. Nigrovski, K. Pollok, F. Langenhorst, B. Müller, P. Scholz, B. Ondruschka, *Appl. Catal. B*, **2008**, 83, 221-228.
- [39] A.N. Hansson, S. Linderöth, M. Mogensen, A.A.J. Somers, *J. Alloys Compounds*, **2005**, 402, 194-200.
- [40] S.A. Eliziário, J.M. De Andrade, S.J.G. Lima, C.A. Paskocimas, L.E.B. Soledade, P. Hammer, E. Longo, A.G. Souza, I.M.G. Santos, *Mat. Chem. Phys.* **2011**, 129, 619-624.
- [41] D. Zákutná, A. Repko, I. Matulková, D. Nižňanský, A. Ardu, C. Cannas, A. Mantliková, J.

- Vejpravová, J. *Nanopart. Res.* **2014**, *16*, 2251.
- [42] Y. Wang, A-P. Jia, M-F. Luo, J-Q. Lu, *Applied Catalyses B: Environmental*, **2015**, *165*, 477-486.
- [43] Z. Tian, C. Zhu, J. Wang, Z. Xia, Y. Liu, S. Yuan, *J. Magn. Magn. Mater.* **2015**, *307*, 176-182.
- [44] J. Preudhomme, P.Tarte, *Spectrochim. Acta*, **1971**, *27A*, 1817-1835.
- [45] D. Gingasu I. Mindru, D.C. Culita, L. Patron, J.M. Calderon Moreno, S. Preda, O. Oprea, P. Osiceanu, E.M. Pineda, *Mat. Res. Bullentin*, **2014**, *49*, 151-159.
- [46] M. Yazdanbakhsh, I. Khosravi, E.K. Goharshadi, A. Youssefi, *J. Hazard. Mater.* **2010**, *184*, 684-689.
- [47] S. Li, H. Bi, Z. Tian, F. Xu, B. Gu, M. Lu, Y. Du, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2004**, *281*, 11-16.
- [48] C.J. Fennie, K.M. Rabe, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 205505.
- [49] T. Rudolf, Ch. Kant, F. Mayr, J. Hemberger, V. Tsurkan, A. Loidl, *New J. Phys.* **2007**, *9*, 76.
- [50] A. Miyata, H. Ueda, Y. Ueda, H. Sawabe, S. Takeyama, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 207203.
- [51] D. Scheerlinck, S. Hautecler, *Phys. Stat. Sol.(b)*, **1976**, *73*, 223-228.
- [52] C. Zhang, S. Tewari, J. Toner, S. Das Sarma, *Phys. Rev. B*, **2008**, *78*, 144426.
- [53] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J-P. Hr, T.Arima, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 207204.
- [54] K. Tomiyasu, J. Fukunaga, H. Suzuki, *Phys. Rev. B*. **2004**, *70*, 214434.
- [55] Y.J. Choi, J. Okamoto, D.J. Huang, K.S. Chao, H.J: Lin, C.T. Chen, M. van Veenendaal, T.A. Kaplan, S-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 067601.
- [56] A.V. Pronin, M. Uhlarz, A.A. Bush, V.I. Torgashev, *Phys. Rev. B*, **2012**, *85*, 069901.
- [57] V. Tsurkan, S. Zherlitsyn, S. Yasin, J. Wosnitza, A. Loidl, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 115502.
- [58] B.C. Melot, J.E. Drewes, R. Seshadri, E.M. Stoudenmire, A. P. Ramirez, *J. Phys.: Condens. Matter.* **2009**, *21*, 216007.
- [59] F. Schwabl, *Statistische Mechanik*, Springer-Verlag, **2006**, Berlin Heidelberg, 3. Auflage, S. 394ff.
- [60] D. Fiorani L. Gastaldi, A. Lapicciarella, S. Vitcoli, N. Tomassini, *Solid State Commun.* **1979**, *32*, 831-832.
- [61] F. Scholl, K. Binder, *Z. Phys. B*, **1980**, *39*, 239-247.
- [62] H. Mohan, I.A. Shaikh, R.G. Kulkarni, *Sol. State Commun.* **1992**, *82*, 11, 907-970.
- [63] J. Villain, *Z. Phys. B*, **1979**, *33*, 31-42.
- [64] Y. Champion, J-J. Fecht, *Nano-Architected and Nanostructured Materials: Fabrication, Control and Properties*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2004**, Weinheim.

- [65] M. Köhler, *Nanotechnologie: Eine Einführung in die Nanostrukturtechnik*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2001**, Weinheim, S. 14ff.
- [66] Y. Kino, B. Lüthi, *Solid State Commun.* **1971**, 9, 805-808.
- [67] S. Chen, Y. Wu, P. Cui, W. Chu, X. Chen, Z. Wu, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 25019-25025.
- [68] C. Rath, P. Mohanty, A. Banerjee, *J. Magn. Magn. Mater.* **2011**, 323, 4, 1698-1702.
- [69] L. Kumar, P. Mohanty, T. Shripathi, C. Rath, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **2009**, 1, 199-203.
- [70] C. Peng, L. Gao, *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, 91, 7, 2388-2390.
- [71] S. Li, G. Zhao, H. Bi, Z. Huang, H. Lai, R. Gai, Y. Du, *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**, 305, 448-451.
- [72] D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, *J. Catal.* **2006**, 242, 38-47.
- [73] S.V. Bangale, S.R. Bamane, *J. Mater Sci: Mater Electron*, **2013**, 24, 277-281.
- [74] R.K. Singh, A. Yadav, A. Narayan, A.K. Singh, L. Verma, R.K. Verma, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, 107, 197-204.
- [75] H. Krischner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, Vieweg, 4. Auflage, **1990**, Braunschweig.
- [76] M.A. Aegerter, R. Almeida, A. Soutar, K. Tadange, H. Yang, T. Watanabe, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2008**, 47, 203-236.
- [77] Z.V. Marinković, L. Mančić, R. Marić, O. Milošević, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, 21, 2051-2055.
- [78] Pechini, *U.S. Patent 3*, **1967**, 330, 697.
- [79] P. Baláž, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 7571-7637.
- [80] X.-I. Song, X. He, H-P. Yang, Y-x Qu, G-z. Qiu, *Chin. J. Chem. Phys.* **2008**, 21, 3, 295-300.
- [81] S. Guo, X.H. Liu, W.B. Cui, W. Liu, X.G. Zhao, D. Li, Z.D. Zhang, *J. Appl. Phys.* **2009**, 105(6), 064702.
- [82] B. Ingham, R. Linklater, T. Kemmitt, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 21034-21040.
- [83] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, Wiley VCH Verlag GmbH, **2001**, S.13+511ff.
- [84] M. Hillert, *Acta Met.* **1965**, 13, 227-238.
- [85] Z.Z. Fang, H. Wang, X. Wang, V. Kumar, *Advances in sintering science and technology*, **2010**, 389-400.
- [86] M. Petrik, B. Harbrecht, *Coalescent Grain growth*, Poster, Marburg, **2008**.
- [87] J.K.L. Lai, C.H. Shek, G. M. Lin, *Scripta Materialia*, **2003**, 49, 441-446.
- [88] C.H. Shek, J.K.L. Lai, G.M. Lin, *NanoStructured Materials*, **1999**, 11, 7, 887-893.
- [89] H. Wang, Z.Z. Fang, K.S. Hwang, *Metall.and Mater. Trans. A*, **2011**, 42A, 3534-3542.
- [90] A. Baldan, *J. Mater.Sci.* **2002**, 37, 2171-2202.

- [91] C. Ribeiro, E. J.H. Lee, E. Longo, E.R. Leite, *Chem. Phys. Chem.* **2005**, 6, 690-696.
- [92] C.E. Krill et al, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 5, 842-845.
- [93] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Vieweg+Teubner Verlag, 7. Auflage, **2011**, Wiesbaden.
- [94] R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie*, Springer-Verlag, **2003**, 2. Auflage.
- [95] http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/methoden_II_3.xhtml, 09.12.2015, 10:00.
- [96] D. Brandon, W.D. Kaplan, *Microstructural Characterization of Materials*, John Wiley & Sons Ltd, **2008**, England, S. 263ff + S.73.
- [97] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer-Verlag, **2005**, New York, S. 108.
- [98] G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Metal.* **1953**, 1, 22-31.
- [99] B.E. Warren, B.L. Averbach, *J. Appl. Phys.* **1950**, 21, 595-599.
- [100] B.E. Warren, B.L. Averbach, *J. Appl. Phys.* **1952**, 23, 497-498.
- [101] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, **1999**, Stuttgart Leipzig.
- [102] J. Clarke, A.I. Braginski, *The SQUID Handbook - Vol. I Fundamentals and Technology of SQUIDs and SQUID Systems*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2004**, Weinheim, S. 11.
- [103] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter, **2003**, 3. Auflage, Berlin New York, S.544.
- [104] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2004**, 6. Auflage, S. 660.
- [105] G. Heber, *J. Magn. Magn. Mater.* **1976**, 2, 47-58.
- [106] M. Bandyopadhyay, S. Dattagupta, *Phys. Rev. B*, **2006**, 74, 214410.
- [107] S. Mørup, C. Frandsen, M.F. Hansen, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2010**, 1, 48-54.
- [108] M. El-Hilo, K. O'Grady, R. Chantrell, *J. Magn. Magn. Mater.* **1992**, 114, 39, 307-313.
- [109] **1998** Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- [110] L. Néel, *Nobel lecture*, **1970**.
- [111] F. K. Lotgering, *Philips Res. Rep.* **1956**, 11, 190-249.
- [112] C.-G. Stefanita, *Magnetism - Basics and Applications*, Springer-Verlag, **2012**, Berlin Heidelberg.
- [113] G.H. Michler, *Electron Microscopy of Polymers*, Springer-Verlag, **2004**, Berlin-Heidelberg, S. 30.
- [114] J. Thomas, T. Gemming, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie*, Springer-Verlag, **2013**, Wien.
- [115] S.L. Flegler, J.W. Heckman, K.L. Karen, *Elektronenmikroskopie: Grundlagen-Methoden-Anwendungen*, Spektrum Akademischer Verlag, **1995**, Heidelberg.

- [116] E. Tsotsas, A. S. Munjumdar, *Modern Drying Technology, Vol. 2: Experimental Techniques*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**, Weinheim, S. 295ff.
- [117] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer-Verlag, **2004**, Niederlande, S. 43 ff.
- [118] <http://www.particletesting.com/Services-Provided/Surface-Area.aspx>, 01.12.2015, 10:00.
- [119] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure and Appl. Chem.* **1985**, 57,4, 603-619.
- [120] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309-319.
- [121] L. Gurvich, *J. Phys. Chem. Soc. Russ.* **1915**, 47, 805.
- [122] J. Landers, G.Yu. Gor, A.V. Neimark, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2013**, 437, 3-32.
- [123] <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5958#8>, 25.11.2015, 11:00.
- [124] F.Goos, H. Hänchen, *Annalen der Physik*, **1947**, 1(6), 333-346.
- [125] D.R. Vij, *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*, New York, **2006**, S. 443.
- [126] http://www.micromeritics.com/Repository/Files/AccuPyc_II_1340_Technique_Overview.pdf, 25.11.2015, 10:00.
- [127] B.H. Stuart, *Analytical Techniques in Materials Conversation*, John Wiley & Sons, **2007**, Hoboken, S. 341 ff.
- [128] R.S. Houk, A.L. Gray, C.E. Taylor, *Anal. Chem.* **1980**, 52, 2283-2289.
- [129] S.J. Hil, *Inductively coupled plasma spectroscopy and its applications*, 2. Auflage, Blackwell Publishing, **2007**.
- [130] R.J. Hill, J.R. Craig, G.V. Gibbs, *Phys. Chem. Miner.* **1979**, 4, 317-339.
- [131] V.I. Torgashev, A.S. Prokhorov, G.A. Komandin, M. Dressel, B.P. Gorshunov, *Phys. Solid State*, **2012**, 54, 2, 350-359.
- [132] H.D. Lutz, B. Müller, H.J. Steiner, *J. Solid State Chem.* **1991**, 90, 54-60.
- [133] R.K. Mishra, G. Thomas, *J. Appl. Phys.* **1977**, 48, 4576-4580.
- [134] D. Kamenskyi, H. Engelkamp, T. Fischer, A.A. Bush, V. I. Torgashev, A.V. Pronin, *Phys. Rev. B*, **2013**, 87, 134423.
- [135] C. Ederer, M. Komelj, *Phys. Rev. B*, **2007**, 76, 064409.
- [136] E. Winkler, S. Blanco Canosa, F. Rivadulla, M. A. López-Quintela, J. Rivas, A. Caneiro, M. T. Causa, M. Tovar, *Phys. Rev. B*, **2009**, 80, 104418.
- [137] T.A. Kaplan, K. Dwight, D. Lyons, N. Menyuk, *J. Appl. Phys.* **1961**, 32, S13.

- [138] D.H. Lyons, T.A. Kaplan, K. Dwight, N. Menyuk, *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 540.
- [139] C.P. Poole, Jr. Farach, H.A. Farach, *Z. Phys. B: Condens. Matter*, **1982**, *47*, 55-57.
- [140] W.L. Roth, *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, **1964**, 1-10.
- [141] P. Dutta, M.S. Seehra, S. Thota, J. Kumar, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2008**, *20*, 015218.
- [142] T. Mousavand, T. Naka, K. Sato, S. Ohara, M. Umetsu, S. Takami, T. Nakane, A. Matsushite, T. Adschiri, *Phys. Rev. B*, **2009**, *79*, 144411.
- [143] S.A. Makhlof, *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, *246*, 184-190.
- [144] A. Schmidt, *Synthese, Partikelwachstum und Magnetismus von nanokristallinem Chromoxid und Chromitspinellen*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [145] J.A. Campbell, *Spectrochim. Acta*, **1964**, *21*, 1333-1343.
- [146] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Auflage, Thieme, **2012**, Stuttgart, S. 52.
- [147] S. Khamlich, V.V. Srinivasu, O. Nemraoui, R. McGrindle, N. Cingo, M. Maaza, *Nanosci. Nanotech. Lett.* **2011**, *3*, 550-555.
- [148] C. Zhu, Y. Hong, J. Zhang, B. Zhou, *Key Engineering Materials*, **2007**, *353-358*, 2111-2114.
- [149] M. Bañobre-López, C. Vázquez-Vázquez, J. Rivas, M. A. López-Quintela, *Nanotechnology*, **2003**, *14*, 318-322.
- [150] E. Pickup, *Nature*, **1936**, *137*, 1072.
- [151] P.M. Diehm, P. Ágoston, K. Albe, *Chem. Phys. Chem.* **2012**, *13*, 2443-2454.
- [152] P. Ayyub, V.R. Palkar, S. Chattopadhyay, M. Multani, *Phys. Rev. B*, **1995**, *51*, *9*, 6135-6138.
- [153] S. Tsunekawa, K. Ishikawa, Z.-Q. Li, Y. Kawazoe, A. Kasuya, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, *16*, 3440-3443.
- [154] S.H.C. Briggs, *Z. Anorg. Chem.* **1909**, *63*, 325-329.
- [155] M. Gröger, *Z. Anorg. Chem.* **1906**, *49*, 195-206.
- [156] J. Jankowski, G. Thomas, L. Perier Camby, *Solid State Ionics*, **1997**, *101-103*, 1321-1326.
- [157] M.D. Lima, R. Bonadimann, M.J. de Andrade, J.C. Toniolo, C.P. Bergmann, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2006**, *26*, 1213-1220.
- [158] G. Busca, F. Trifirò, A. Vaccari, *Langmuir*, **1990**, *6*, 1440-1447.
- [159] R.N. Bhowmik, R. Ranganathan, R. Nagarajan, *Phys. Rev. B*, **2006**, *73*, 144413.
- [160] R.H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *200*, 359-372.
- [161] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, *Phys. Rev. B*, **1999**, *59*, 6321-6336.

- [162] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff, Jr. Foner, S. Foner, *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 5552-5557.
- [163] P. Bracconi, L-C. Dufour, *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 2400-2405.
- [164] C. Heger, *Charakterisierung der Eigenschaften von tribochemisch hergestelltem, größenselektivem, nanokristallinem CoCr₂O₄*, Bachelorarbeit Philipps-Universität Marburg, **2014**.
- [165] S. Khamlich, V.V. Srinivasu, O. Nemraoui, R. McCrindle, N. Cingo, M. Maaza, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **2011**, *3*, 4, 550-555.
- [166] P. Hajra, P. Brahma, S. Dutta, S. Banerjee, D. Chakravorty, *J. Magn. Magn. Mater.* **2012**, *324*, 1425-1430.
- [167] P. Bracconi, L-C. Dufour, *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 2400-2405.
- [168] M. Bertoldi, B. Fubini, E. Giamello, G. Busca, F. Trifirò, A. Vaccari, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1988**, *84*, 5, 1405-1421.
- [169] Z.V. Marinković Stanojević, N. Romečević, B. Stojanović, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, *27*, 903-907.
- [170] C. Kant, J. Deisenhofer, T. Rudolf, F. Mayr, F. Schrettle, A. Loidl, V. Gnezdilov, D. Wulferding, P. Lemmens, V. Tsurkan, *Phys. Rev. B*, **2009**, *80*, 214417.

8 Anhang

Tab. 30: Dichte von Cobaltchromit in Abhängigkeit vom Cobaltgehalt.

x	a /Å	ρ /gcm ⁻³
0	8,3321(4)	5,12(2)
0,5	8,27146(9)	5,39(3)
0,8	8,24278(9)	5,55(3)
1	8,2084(2)	5,55(4)
1,25	8,1797(2)	5,72(2)
1,75	8,0880(6)	5,90(9)
2	8,0842(2)	6,06(4)

Tab. 30: Aus der Molekularfeldanpassung erhaltene Parameter sowie berechnete Austauschintegrale von Cobaltchromit in Abhängigkeit vom Cobaltgehalt.

x	C /emuKmol ⁻¹	Θ /K	Θ_1 /K	ξ /molKemu ⁻¹	$2J_{AA}/k_B$ /K	$2J_{BB}/k_B$ /K	$2J_{AB}/k_B$ /K
0	6,64	-568	92,4	573	-17,3	-49,4	-25,2
0,2	5,37	-466	90	784	-10,6	-51,7	-25,3
0,4	5,16	-430	88,5	936	-10,4	-50,8	-25
0,5	4,76	-375	87	986	-6,6	-48,8	-23,8
0,6	4,34	-329	88	976	-2,6	-47	-23,3
0,8	4,05	-294	84	1143	-3,2	-46,6	-23,3
0,9	3,97	-270	84	1144	-3,7	-43,9	-22,9
1	3,83	-244	84	1020	-3,9	-40,2	-22,4
1	3,85	-255	81	1188	-4,4	-43,4	-22,9
1,125	3,52	-218	82	1128	-3,1	-39,8	-22,8
1,25	3,63	-228	77	1131	-7,8	-40	-23,9
1,375	2,95	-156	79	960	-2,1	-30,8	-22,6
1,625	3,04	-140	83	458	-9,2	0,18	-23,2
1,75	3,06	-135	72	542	-10,6	11,2	-24,3
1,875	2,62	-88	9	100	-11	-20,8	-14,2

Tab. 30: Dichte von Cobaltchromit in Abhängigkeit von der Partikelgröße und des Cobaltgehalts.

x	<d> /nm	a /Å	ρ /gcm ⁻³	x	<d> /nm	a /Å	ρ /gcm ⁻³
0	3	8,276(8)	4,26(2)	1	5,6	8,195(2)	4,50(1)
	3,7	8,246(8)	4,10(1)		9,3	8,196(1)	5,3(1)
	4,4	8,295(5)	3,92(3)		10,5	8,204(1)	5,07(3)
	6,5	8,298(2)	4,90(1)		12	8,2069(9)	5,43(9)
	8,8	8,310(2)	4,55(2)		bulk	8,2084(2)	5,55(4)
	9,4	8,320(1)	5,09(2)	2	9,6	8,0798(7)	5,6(1)
	12,8	8,3208(9)	5,0(2)		12,3	8,0887(6)	6,0(1)
	14	8,3239(9)	4,89(5)		25	8,0826(3)	5,91(1)
	16,8	8,3240(7)	5,04(3)		bulk	8,0842(2)	6,06(4)
	19,2	8,3250(7)	5,1(1)				
	24	8,3275(7)	5,13(3)				
	29	8,3270(5)	5,25(2)				
	bulk	8,3321(4)	5,12(2)				

Tab. 30: Gitterverformung von Cobaltchromit in Abhängigkeit von der Partikelgröße und dem Cobaltgehalt.

x	<d> /nm	a /Å	$\epsilon_{L,WH}$ /%	ϵ_L /%
0	3,1	8,261(2)	$3,92 \cdot 10^{-3}$	2,668
	4,4	8,277(3)	$5,73 \cdot 10^{-3}$	1,771
	4,6	8,286(2)	$3,79 \cdot 10^{-3}$	1,87
	5,4	8,293(1)	$3,23 \cdot 10^{-3}$	1,697
	6,2	8,306(1)	$3,83 \cdot 10^{-3}$	1,15
	7,4	8,314(2)	$2,62 \cdot 10^{-3}$	1,029
	7,7	8,3100(6)	$2,32 \cdot 10^{-3}$	1,197
	10,4	8,3168(4)	$2,05 \cdot 10^{-3}$	0,888
	10,8	8,318(1)	$1,38 \cdot 10^{-3}$	0,814
	15,2	8,3250(7)	$2,34 \cdot 10^{-3}$	0,568
	23	8,3307(6)	$1,47 \cdot 10^{-3}$	0,305
0,5	5,4	8,237(3)	$5,76 \cdot 10^{-3}$	1,66
	12,6	8,2651(7)	$2,19 \cdot 10^{-3}$	0,772
	21	8,2676(5)	$1,61 \cdot 10^{-3}$	0,439
1,25	4,8	8,173(4)	$4,38 \cdot 10^{-3}$	1,875
	14,7	8,1742(7)	$2,22 \cdot 10^{-3}$	0,65
	22	8,1739(6)	$1,81 \cdot 10^{-3}$	0,418

Tab. 30: Aus CURIE-WEISS- und Molekularfeldanpassung erhaltene Parameter sowie berechnete Austauschintegrale von Cobaltchromit in Abhängigkeit von der Partikelgröße.

$\langle d \rangle / \text{nm}$	μ_{eff} / μ_B	$C / \text{emuKmol}^{-1}$	Θ / K	Θ_1 / K	$\xi / \text{molKemu}^{-1}$	$2J_{AA'}/k_B / \text{K}$	$2J_{BB'}/k_B / \text{K}$	$2J_{AB'}/k_B / \text{K}$
3	5,6	3,86	-146	72	215	283	-21,5	-31
3	5,66	4	-225	77	265	116	-32	-11,8
4	6,27	4,92	-323	82	260	-5,5	-32	-19,1
5	6,3	4,86	-363	84	297	-4,9	-42,3	-21,3
6,5	6,23	4,78	-252	87	406	-10	-43,6	-21,1
7	6,37	5,02	-408	90	321	0,1	-45,9	-23,5
9	6,8	5,05	-402	94	291	-0,2	-44,4	-23,3
9	6,7	5,42	-429	89	430	5,7	-45,3	-22,9
14	6,68	5,45	-436	91	468	5,7	-46	-23,2
16	6,94	6,03	-534	93	542	14,5	-50,9	-25,8
24	7,04	6,04	-529	94	510	14,4	-50	-25,6
26	7,05	6,05	-535	92	557	14,6	-51	-25,7
35	7,26	6,2	-543	94	514	14,5	-48,4	-24,9
48	7,33	6,54	-553	92	651	16,6	-48,8	-25
bulk	7,4	6,64	-568	92,4	573	-17,3	-49,4	-25,2

Tab. 30: Einfluss der Syntheseparameter auf die Partikelgröße von tribomechanisch hergestelltem Cobaltchromit.

rpm	m_P/m_K	d_K / mm	t / min	$\langle d \rangle / \text{nm}$
500	1/27	0,5	348	39
			885	31
			1218	28
500	1/27	3	210	13
			330	12
650	1/27	3	10	23
			15	18,5
			25	14,1
			35	11,4
			60	11,6
			90	10,7
			120	9,5
			180	9,5
800	1/27	3	360	7,8
			15	10
			35	8,2
			60	6,5
			120	-
			15	36
			35	15
			60	12
800	4,5/27	3	120	10
			180	9,3
			240	9
			300	9

Tab. 30: Dichte von
tribomechanisch
hergestelltem
Cobaltchromit in
Abhängigkeit von der
Partikelgröße.

$\langle d \rangle$ /nm	a /Å	ρ /gcm ⁻³
7,8	8,338(6)	4,85(5)
9,1	8,325(3)	4,93(4)
9,5	8,329(2)	4,97(3)
11	8,334(1)	4,92(4)
14	8,3351(5)	4,97(2)
19,2	8,3328(8)	4,98(3)
23	8,3364(3)	5,02(1)
bulk	8,3321(4)	5,12(2)

Tab. 30: Gitterverformung von
tribomechanisch hergestelltem
Cobaltchromit in Abhängigkeit
von der Partikelgröße.

$\langle d \rangle$ /nm	a /Å	$\epsilon_{L,WH}$ /%	ϵ_L /%
7,6	8,325(3)	$8,8 \cdot 10^{-3}$	1,199
7,9	8,338(6)	$9,15 \cdot 10^{-3}$	1,069
8,2	8,315(2)	$6,88 \cdot 10^{-3}$	1,121
9,5	8,329(2)	$8,48 \cdot 10^{-3}$	0,97
10,5	8,334(1)	$8,64 \cdot 10^{-3}$	0,886
11,6	8,335(1)	$2,46 \cdot 10^{-3}$	0,816
12,6	8,333(1)	$6,03 \cdot 10^{-3}$	0,737
14	8,3351(5)	$6,2 \cdot 10^{-3}$	0,648
17	8,3337(7)	$4,69 \cdot 10^{-3}$	0,535
18,7	8,3328(8)	$4,15 \cdot 10^{-3}$	0,5
23	8,3364(3)	$3,91 \cdot 10^{-3}$	0,391
24,1	8,3312(5)	$2,51 \cdot 10^{-3}$	0,391
27,8	8,322(5)	$2,98 \cdot 10^{-3}$	0,316

Tab. 30: Aus CURIE-WEISS- und Molekularfeldanpassung erhaltene Parameter sowie berechnete
Austauschintegrale von tribomechanisch hergestelltem Cobaltchromit in Abhängigkeit von der
Partikelgröße.

$\langle d \rangle$ /nm	μ_{eff}/μ_B	C /emuKmol ⁻¹	Θ /K	Θ_1 /K	ξ /molKemu ⁻¹	$2J_{AA'}/k_B$ /K	$2J_{BB'}/k_B$ /K	$2J_{AB'}/k_B$ /K
6,5	6,14	4,69	-255	101	132	18,6	-30,7	-16,4
9,1	6,5	5,28	-264	102	159	6,1	-27,7	-16,2
14,5	-	-	-306	108	388	-	-	-
19	7,06	6,15	-422	109	223	-7,5	-40,4	-21,1
30	7,34	6,66	-525	110	232	-14,3	-46,2	-23,8
bulk	7,4	6,64	-568	92,4	573	-17,3	-49,4	-25,2

Tab. 30: Gitterverformung und Dichte von Zinkchromit in Abhängigkeit von der Partikelgröße.

$\langle d \rangle$ /nm	a /Å	$\epsilon_{L,WH}$ /%	ϵ_L /%	ρ /gcm ⁻³
4,4	8,3487(6)	$5,85 \cdot 10^{-3}$	2,11	4,11(3)
5,6	8,3337(6)	$3,92 \cdot 10^{-3}$	1,58	4,51(6)
7,4	8,3328(5)	$2,76 \cdot 10^{-3}$	1,24	4,8(2)
10,5	8,3276(3)	$2,67 \cdot 10^{-3}$	0,85	4,94(6)
18,9	8,3249(2)	$2,04 \cdot 10^{-3}$	0,46	5,19(4)
bulk	8,32419(9)	-	-	5,25(2)

Restliche Messdaten sind elektronisch hinterlegt.

Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung und den Beistand vieler Menschen nicht möglich gewesen. Dafür möchte ich mich herzlich bei allen bedanken.

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Bernd Harbrecht dafür bedanken, dass ich mich die letzten Jahre mit diesem interessanten Themengebiet beschäftigen und diese Arbeit anfertigen konnte. Es war eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre, die viele Freiheiten zur eigenständigen Bearbeitung von Fragestellungen bot und auch die stete Hilfsbereitschaft bei fachlichen Problemen.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. Wolf-Christian Pilgrim für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert danke ich herzlich für die Bereitschaft in der Prüfungskommission mitzuwirken.

Den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Harbrecht danke ich für die vielfältigen fachlichen und auch nicht-fachlichen Diskussionen sowie der Unterstützung im Labor. Insbesondere Jochen Mogk, Veronika Suchá, Alexander Kudielka und Clemens Pietzonka.

Meinen betreuten Vertiefungs- und Bachelorstudenten danke ich für die Unterstützung während meiner Arbeit.

Ich danke den Mitarbeitern der Service-Abteilungen für den meist reibungslosen Messbetrieb sowie der Unterstützung bei Problemen.

Nicola Reusch danke ich für die Hilfestellung bei den Berechnungen mit Mathcad. Carina Dirks-Fandrei für die ICP-MS-Messungen

Schließlich möchte ich mich noch bei all denen bedanken, die mich vor allem außerhalb der Chemie unterstützen. Meinen Eltern, Geschwistern, Sander und meinen Freunden.